

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
BRUNO DIAS DE CASTRO FERREIRA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE BIODIESEL E SUAS MISTURAS
COM DIESEL ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
PRESSURIZADA (PDSC)

RIO DE JANEIRO
2014

BRUNO DIAS DE CASTRO FERREIRA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS
COM O DIESEL ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
PRESSURIZADA (PDSC)**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do diploma de Químico com
Atribuições Tecnológicas.

Orientadores:

Prof^a. Jussara Lopes de Miranda, D. Sc.

Roberta Miranda Teixeira, D. Sc.

RIO DE JANEIRO

2014

SANTOS, Bruno Dias de Castro Ferreira

Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com o diesel através da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) / Bruno Dias de Castro Ferreira dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2014.

59 f

Trabalho de Conclusão de Curso – UFRJ/ Instituto de Química – IQ, 2014.

Orientadores: Jussara Lopes de Miranda e Roberta Miranda Teixeira.

1. Óleo diesel 2. Biodiesel 3. Estabilidade Oxidativa 4. PDSC 5. Rancimat

I. Miranda, Jussara Lopes II. Teixeira, Roberta Miranda III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química IV. Título

Agradecimentos

À minha Professora Orientadora Jussara Lopes de Miranda por acreditar em mim e me apoiar durante a realização deste projeto.

À minha co-orientadora e gestora da Ipiranga Produtos de Petróleo S/A Roberta Miranda Teixeira por apoiar o projeto e me fornecer condições para realizá-lo.

Aos Professores Flavia Martins da Silva e Joel Jones Junior por todo ensinamento e confiança desde o início da minha graduação.

A todos os meus colegas de trabalho do Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade (CTAQ) – Ipiranga, em especial a Rosana Sales Basso, a Maria Carolina da Silva Coelho, a Vanessa Souza Breder Valente e ao Alex Neves de Mendonça pelo apoio incondicional, contribuindo significativamente para a realização deste projeto.

Aos meus pais por todo amor e incentivo que me deram durante toda minha vida.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL E SUAS MISTURAS COM O DIESEL ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL PRESSURIZADA (PDSC).

ALUNO: Bruno Dias de Castro Ferreira dos Santos

ORIENTADORES: Jussara Lopes de Miranda, DQI – Instituto de Química – UFRJ
Roberta Miranda Teixeira, Ipiranga S. A.

O teor de biodiesel no diesel tende a aumentar cada vez mais no Brasil, tendo como objetivos diminuir o custo com a importação do diesel e aumentar a parcela de uso de energia renovável. Entretanto, a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel ainda é uma barreira para sua ampla aceitação comercial. Portanto, é de fundamental importância que se desenvolvam testes de oxidação acelerada capazes de avaliar essa importante propriedade, tanto para o biodiesel puro, quanto para suas misturas com o diesel. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, do diesel e de suas misturas através da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC). Foram avaliadas amostras B0, B7, B20 e B100 (biodiesel e diesel S10 e S500 comerciais) através de curvas isotérmicas e não-isotérmicas do PDSC, comparando os resultados com o Rancimat, método atualmente utilizado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Foram obtidos resultados coerentes com o Rancimat, sendo identificados os fatores que influenciam significativamente na estabilidade oxidativa das misturas e o impacto causado pela adição do biodiesel.

Lista de ilustrações

Figura 1. Estrutura química dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, TBHQ e PG	25
Figura 2. Esquema do teste Rancimat. Fonte: EN 14112, 2003	27
Figura 3. Cálculo manual do período de indução. Fonte: EN 14112, 2003	27
Figura 4. Cálculo automático do período de indução através da determinação da derivada segunda. Fonte: EN 14112, 2003	28
Figura 5. Oxidação de ácidos graxos insaturados em função do tempo. Fonte: Adaptado de Ramalho <i>et al</i> , 2011	31
Figura 6. Equipamento Rancimat. Fonte: Metrohm. Disponível em < http://biofuels.metrohm.com/stability/principle.html > Acesso em 04 jun.2014.....	36
Figura 7. Equipamento DSC, modelo Q2000, marca TA Instruments	37
Figura 8. Vista superior do interior da célula de pressão. 1 – panela de referência (vazia); 2 – panela de amostra	37
Figura 9. Curva PDSC isotérmica do B100	38
Figura 10. Curva PDSC não-isotérmica do B100	40
Figura 11. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B100 - Rancimat	41
Figura 12. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S10) e B100.....	42
Figura 13. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B7 (S10) - Rancimat	42
Figura 14. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B20 (S10) - Rancimat	43
Figura 15. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S500) e B100.....	43
Figura 16. Curvas PDSC não-isotérmicas de B0, B7 e B20 (S10 e S500).....	44
Figura 17. Valores de OT e OSI em função do teor de biodiesel no diesel (onde X representa o teor de biodiesel na mistura BX)	47
Figura 18. Correlação entre o Rancimat e o PDSC (a – B100; b – B20 S10; c – B20 S500; d – B7 S10; e – B7 S500)	47
Figura 19. Calibração da temperatura e constante de célula. Ponto de fusão do Índio: 156,60°C (LIDE, 2005)	54
Figura 20. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B7 (S500) - Rancimat	54

Figura 21. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B20 (S500) - Rancimat	55
Figura 22. Curva PDSC não-isotérmica do B0 (S10)	55
Figura 23. Curva PDSC não-isotérmica do B7 (S10)	56
Figura 24. Curva PDSC não-isotérmica do B20 (S10)	56
Figura 25. Curva PDSC não-isotérmica do B0 (S500)	57
Figura 26. Curva PDSC não-isotérmica do B7 (S500)	57
Figura 27. Curva PDSC não-isotérmica do B20 (S500)	58

Lista de esquemas

Esquema 1. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Fonte: RICACZESKI <i>et al</i> , 2006	19
Esquema 2. Produção in situ do metóxido de potássio.	19
Esquema 3. Esquema de intermediários da transesterificação básica de óleos vegetais.....	19
Esquema 4. Reações radicalares do processo de oxidação. Fonte: CANDEIA <i>et al</i> , 2011	24
Esquema 5. Reações entre os radicais livres e o antioxidante, onde ROO [*] e R [*] são radicais livres, AH é o antioxidante e A [*] é um radical inerte.....	25

Lista de tabelas

Tabela 1. Relação entre as propriedades do diesel e suas consequências.	16
Tabela 2. Composição química (% massa) de óleos e gorduras	18
Tabela 3. Características físico-químicas do óleo diesel A S10.....	33
Tabela 4. Características físico-químicas do óleo diesel A S500	34
Tabela 5. Especificação para o ponto de entupimento de filtro a frio.	34
Tabela 6. Características físico-químicas do biodiesel.....	35
Tabela 7. Resultados obtidos no PDSC e no Rancimat	45

Lista de siglas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BHA – Butil-hidroxi-anisol

BHT – Butil-hidroxitolueno

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

CFPP – Ponto de entupimento de filtro a frio

DSC – Calorimetria exploratória diferencial, do inglês *Differential scanning calorimetry*.

MME – Ministério de Minas e Energia

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

OIT – Tempo de indução oxidativa, do inglês *Oxidation induction time*

OSI – Índice de estabilidade oxidativa, do inglês *Oxidative stability index*

OT – Temperatura de oxidação, do inglês *Oxidation temperature*

PDSC – Calorimetria exploratória diferencial pressurizada, do inglês *Pressure Differential Scanning Calorimeter*

PG – Propil galato

TBHQ – Terc-butil-hidroquinona

WEC – *World Energy Council*

Sumário

Resumo	4
Lista de ilustrações.....	5
Lista de tabelas	6
Lista de esquemas	6
Lista de siglas.....	7
Capítulo 1: Introdução	10
Capítulo 2: Objetivos	12
Capítulo 3: Fundamentação teórica	13
3.1 Diesel	13
3.1.1 Composição e uso.....	13
3.1.2 Obtenção	14
3.1.3 Classificação	14
3.1.4 Propriedades e qualidade.....	15
3.2 Biodiesel.....	16
3.2.1 Matérias-primas.....	17
3.2.2 Síntese	18
3.2.3 Aspectos da qualidade	20
3.2.3.1 Viscosidade cinemática	21
3.2.3.2 Propriedades de fluxo a frio.....	22
3.2.3.3 Ponto de fulgor	22
3.2.3.4 Estabilidade oxidativa.....	22
3.2.3.4.1 Aditivos antioxidantes	25
3.2.3.4.1 Rancimat	26
3.2.3.4.1 Calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC).....	28
Capítulo 4: Metodologia.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.1.1 Óleo diesel.....	33
4.1.2 Biodiesel	34
4.1.3 Amostras avaliadas	36
4.2 Métodos analíticos.....	36
4.2.1 Rancimat	36
4.2.2 PDSC	37

Capítulo 5: Resultados e discussão	38
5.1 Análises do comportamento oxidativo das amostras biodiesel/diesel	38
5.1.1 Biodiesel puro (B100)	38
5.1.2 Misturas BX	41
5.2 Comparação PDSC/Rancimat	45
Capítulo 6: Conclusões	48
Referências	49
APÊNDICE A – Curvas do Rancimat	54
APÊNDICE B – Curvas do PDSC	55

Capítulo 1: Introdução

Nas últimas décadas, tem-se buscado o desenvolvimento de energia sustentável. Esse crescimento é acompanhado por incentivos de diversos governos ao redor do mundo para a produção e o consumo de energias renováveis, como exemplo tem-se os programas lançados pelo governo brasileiro: o Programa Nacional de Álcool – Pró-Álcool – e o Programa Nacional de Biodiesel, criados em 1975 e 2005, respectivamente. Acompanhando esse processo, percebe-se um aumento de interesse de pesquisadores e empresários em desenvolver e aprimorar as etapas presentes ao longo de toda a cadeia.

A demanda por energia irá crescer cada vez mais, de acordo com uma pesquisa feita pela *World Energy Council* (WEC) a demanda energética mundial em 2020 será de 50% a 80% maior que em 1990 (OMER, 2008). Dessa forma, os danos causados pela exploração do petróleo e do carvão como fontes de energia irão ser exacerbados. Portanto, há uma pressão para que se busquem alternativas a esses tipos de fontes de energia, para que sua dependência seja cada vez menor. E, assim, haver uma menor emissão dos chamados Gases de Efeito Estufa tais como, CO, CO₂, SO₂ e NO₂. Além disso, com o desenvolvimento de novas formas de energia espera-se aumentar consideravelmente sua oferta para que seja capaz de suprir a demanda mundial.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), a parcela renovável da matriz energética nacional irá saltar de 42,4% em 2012 para 45,6% em 2020. Esse crescimento se deve principalmente pelo contínuo aumento da introdução da biomassa na matriz energética brasileira. Comparando com valores mundiais vemos uma predominância brasileira. Em 2012, a parcela renovável da matriz energética dos países mais ricos que fazem parte da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) foi de apenas 8,2%, e a média mundial de 13,2% (RESENHA energética brasileira, 2013).

A principal aplicação da bioenergia (energia obtida através da biomassa) é no setor de transporte, através dos biocombustíveis líquidos, buscando alternativas para os combustíveis fósseis como o diesel e a gasolina, por exemplo.

Nesse contexto, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em janeiro de 2005, com o lançamento do Programa Nacional de Biodiesel, visando a produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, favorecendo a agricultura familiar, tendo como foco a inclusão social e o desenvolvimento regional.

Atualmente, ele é comercializado como uma mistura com diesel na proporção de 5% (B5), de acordo com a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 16/9/2009. De acordo com a Medida Provisória nº 647 de 28.05.2014, o teor de biodiesel no diesel passará para 6%, a partir de 1º de julho, e para 7%, a partir de 1º de novembro, como uma alternativa para a redução de custos com a importação do diesel (ANP, 2014).

O Brasil possui uma boa presença de renováveis em sua matriz energética de transporte. De acordo com o MME, em 2012, a parcela de renováveis na matriz energética de transporte brasileira chegou a 15,1%, sendo o biodiesel responsável por 1,7%, e o etanol por 13,4% (RESENHA energética brasileira, 2013).

Um dos principais problemas relativos ao biodiesel é assegurar sua qualidade ao longo de toda a cadeia produtiva, principalmente em relação a sua baixa estabilidade oxidativa comparada com o diesel. Devido a isso, vem sendo realizados diversos estudos a fim de aprimorar a avaliação desta importante propriedade.

Capítulo 2: Objetivo

O objetivo deste projeto consiste em avaliar o uso da calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC, do inglês *Pressure differential scanning calorimeter*) na determinação da estabilidade oxidativa de amostras comerciais de biodiesel (a partir de óleo de soja e sebo bovino), diesel (S10 e S500), além de suas misturas (B7 e B20). E, ainda, comparar com o método do Rancimat, metodologia atualmente utilizada na análise de biodiesel de acordo com a resolução nº 14, de 11/05/2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Capítulo 3: Fundamentação teórica

Este capítulo está dividido em duas partes: uma referente a obtenção, propriedades, aspectos de qualidade e regulamentação dos combustíveis (biodiesel e diesel). Serão abordadas características desde a origem da matéria-prima até os processos de obtenção do produto final. A segunda parte trata das técnicas analíticas utilizadas – Rancimat e PDSC – sendo apresentado um levantamento de trabalhos que utilizam essas técnicas na determinação da estabilidade oxidativa de biodiesel e suas misturas com o diesel.

3.1 Diesel

O óleo diesel é utilizado em motores de ignição por compressão, chamados motor Diesel. Esse motor foi desenvolvido por Rudolf Diesel, sendo demonstrado, pela primeira vez, durante a exposição de Paris, em 1990, pela companhia Otto. Como combustível, utilizou-se o óleo de amendoim (LORA, 2012). Mais tarde, ele passou a ser usado pelo derivado de petróleo mais barato e mais abundante da época, sendo chamado de diesel em sua homenagem (ANDRADE, 2009).

3.1.1 Composição e uso

O óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e, em menor quantidade, aromáticos, com tamanhos de cadeia de 10 a 25 átomos de carbono e com faixa de destilação situada entre 150°C a 400°C. Por se tratar de um derivado de petróleo possui em sua composição, em pequenas quantidades, compostos sulfurados, oxigenados e nitrogenados (BRASIL *et al*, 2012)

A quantidade desses compostos presente no diesel, além da proporção dessas três classes de hidrocarbonetos, irá interferir em sua qualidade (CHEVRON, 1998).

O diesel é utilizado em máquinas de combustão interna que funcionam segundo o ciclo Diesel, além de ser usado como combustível para máquinas agrícolas, ferroviárias, marítimas e na produção de energia elétrica (BRASIL *et al*, 2012).

De acordo com a ANP, o óleo diesel foi responsável em 2012, pela maior fatia da produção nacional de derivados energéticos do petróleo, com 44,4%, seguido da gasolina com 23,3%. A produção foi de 45.522 mil m³. Esse valor representou 85,5%

do consumo nacional, sendo a diferença importada principalmente dos Estados Unidos e da Índia (ANUÁRIO, 2013).

3.1.2 Obtenção

O petróleo bruto oriundo do processamento primário é encaminhado para as refinarias. Lá, a unidade de destilação é a primeira etapa. O petróleo é encaminhado para uma torre de pré-aquecimento, sendo seu resíduo encaminhado para a destilação atmosférica, onde se obtém diversas frações, entre elas o gasóleo leve e pesado. O resíduo da destilação atmosférica é transferido para a torre de destilação a vácuo, onde se obtém as frações de gasóleo leve e pesado de vácuo. Todas essas frações de gasóleo passam, em seguida, por unidades de conversão, como o craqueamento catalítico, e por unidades de purificação, como o hidrotratamento, para no fim gerarem o diesel (FAHIM *et al*, 2012).

Existem, também, processos de obtenção de óleo diesel a partir de fonte não-fóssil, como a biomassa. Schwab *et al* (1988) demonstraram ser possível obter diesel a partir de óleo vegetal. Eles estudaram a síntese do diesel a partir da decomposição térmica de óleo de soja. O total de hidrocarbonetos identificados foi de 73% a 77%. Outra forma se dá através da gaseificação da biomassa, resultando na formação do gás de síntese, que a baixa temperatura é convertido em ceras, e que após hidroprocessamento irão gerar o diesel, processo conhecido como Fischer-Tropsch. O diesel Fischer-Tropsch é um combustível de alta qualidade com número de cetano maior que 74 (WAKATSUKI *et al*, 2001).

3.1.3 Classificação

O óleo diesel é classificado em comum, que é o óleo mais simples; o aditivado, quando recebe a adição de um pacote de aditivos; o Podium, diesel que recebe uma aditivação específica para obter um alto número de cetano; e o óleo diesel padrão, utilizado por fabricantes de motores e por órgãos responsáveis pela avaliação de consumo e emissão de poluentes para motores Diesel (BRASIL *et al*, 2012).

No Brasil, o óleo diesel de uso rodoviário é classificado pela ANP em:

(a) Óleo diesel A: combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

(b) Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Sendo ainda classificados de acordo com seu teor de enxofre:

(a) Óleo diesel A S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg.

(b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

De forma a diferenciar o diesel S10 e o S500, este último recebe a adição de um corante vermelho.

Existe, ainda, o óleo diesel marítimo que não recebe a adição de biodiesel devido as incertezas que envolvem a segurança da utilização do biodiesel em mistura ao óleo diesel em um ambiente marítimo (ANP, 2013).

3.1.4 Propriedades e qualidade

Com o objetivo de garantir a qualidade do diesel utilizado, a ANP regulamenta a sua venda, determinando uma especificação para diversos ensaios através da Resolução nº50/2013, indicando normas nacionais e internacionais que devem ser seguidas como forma de padronizar as metodologias.

A principal propriedade do diesel é o número de cetano, que se refere a sua qualidade de ignição. Ela é caracterizada pela facilidade de ignição do combustível no motor (LEIVA *et al*, 2006). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde se compara o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido. Já o índice de cetano é calculado através de correlações baseadas no ponto de destilação médio (T 50%) e em sua densidade, apresentando boa correlação com o número de cetano (PETROBRAS, 2014).

Outra importante propriedade é a volatilidade do óleo diesel. Ela pode ser verificada pela determinação do ponto de fulgor, a fim de garantir a segurança durante o seu transporte, estocagem e manuseio; e pela determinação de uma curva de destilação do diesel, para garantir que a vaporização do combustível na câmara de combustão seja total, evitando a formação de resíduos e favorecendo a combustão completa (BRASIL *et al*, 2012).

Tabela 1. Relação entre as propriedades do diesel e suas consequências.

Propriedade	Consequência
Densidade	Potência, emissões e economia de combustível
Viscosidade	Atomização e lubrificação do sistema de injeção
Destilação	Potência, fumaça, depósitos no motor
Número de cetano	Fumaça, partida a frio, ruído, economia de combustível e emissões
Teor de enxofre	Desgaste de cilindros e anéis, depósitos no motor e emissões
Resíduo de carbono	Depósito de coque em partes do motor
Estabilidade a oxidação	Estocagem, filtros, bicos injetores e bomba injetora
Teor de cinzas	Aumento do entupimento de filtros
Corrosividade ao cobre	Vida útil dos tanques, linhas e partes internas do motor
Ponto de entupimento de filtro a frio	Entupimento de filtro e escoamento do combustível
Teor de água e sedimentos	Entupimento de filtro, desgaste de bomba, desgaste do bico injetor, borra no tanque e corrosão

Fonte: PETROBRAS, 2012.

3.2 Biodiesel

O biodiesel é definido segundo a ANP como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras animais de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico (ANUÁRIO, 2013).

Pimentel *et al* (2006) conceituam biodiesel de forma semelhante, citando-o como substituto ao diesel mineral e proveniente de fontes renováveis, biodegradável e com pequena emissão de enxofre.

Já de acordo com a definição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) biodiesel é um combustível feito de mono-alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais e gorduras animais (ASTM, 2008). Portanto, não é especificado o tipo de processo utilizado para sintetizar o biodiesel.

Sua principal vantagem se deve ao fato de ter uma menor contribuição em relação ao diesel para a poluição atmosférica devido à baixa emissão de

substâncias como: CO_x, SO_x e hidrocarbonetos aromáticos, apesar de emitir mais compostos nitrogenados. (PANDEY, 2011). Além disso, ao substituir parcialmente o óleo diesel faz com que seu consumo diminua. A produção nacional de biodiesel vem crescendo cada vez mais conforme a demanda aumenta. Em 2012, foram produzidos 2,7 milhões de m³ de biodiesel, o que correspondeu, entretanto, a somente 36,1% da capacidade das 66 usinas brasileiras, concentradas, principalmente, na região Centro-oeste (ANUÁRIO, 2013).

3.2.1 Matérias-primas

São utilizadas na produção do biodiesel óleos e gorduras que são substâncias insolúveis em água, obtidas de vegetais, animais e fontes marinhas. Seus principais componentes são ácidos graxos esterificados com glicerol, denominados triacilgliceróis. Eles são classificados em óleos vegetais convencionais, alternativos, geneticamente modificados, óleos usados (óleo de fritura, por exemplo), gorduras animais e outras fontes como lipídeos com composição semelhantes às dos óleos vegetais, provenientes de bactérias, fungos, algas e microalgas (LORA et al, 2012).

A disponibilidade, a produtividade, o custo, a geografia e o clima são fatores determinantes do potencial de uma determinada matéria-prima para a produção de biodiesel (KNOTHE, 2001).

Apesar do Brasil possuir uma grande diversidade de oleaginosas, que incluem o babaçu, a palma (dendê), a linhaça, o algodão, o gergelim, a mamona e o girassol, majoritariamente se utiliza a soja como matéria-prima. De acordo com a ANP, em 2012, a soja foi responsável por 77,4% da produção de biodiesel, seguido da gordura animal (16,8%) e do óleo de algodão (4,3%) (ANUÁRIO, 2013). Da mesma forma, o óleo de soja é considerado como matéria-prima primordial nos Estados Unidos. Já na Alemanha, é utilizado o óleo de colza (FERRARI *et al*, 2005).

A predominância da soja no cenário nacional pode ser explicada por possuir uma cadeia produtiva bem estruturada, com tecnologias de produção bem definidas e modernas, explorada por grandes empresas. Além disso, oferece rápido retorno do investimento e possui uma alta facilidade de venda pois se tem poucos produtores no mundo (DALL'AGNOL, 2007).

Na Tabela 2, é mostrada a composição dos ácidos graxos de óleos e gorduras, que varia bastante dependendo da matéria-prima.

Tabela 2. Composição química (% massa) de óleos e gorduras

Ácido graxo	Algodão	Dendê	Mamona	Sebo	Soja
Caprílico (C8:0)	0,1	-	-	-	-
Cáprico (C10:0)	-	-	-	0,1	-
Laúrico (C12:0)	0,1	0,1	-	0,1	-
Mirístico (C14:0)	0,9	1,0	-	3,5	0,1
Palmítico (C16:0)	24,9	42,8	2,0	24,6	11,0
Estereárico (C18:0)	2,3	4,5	-	19,2	4,0
Araquídico (C20:0)	0,1	-	-	0,6	0,3
Beénico (C22:0)	-	-	-	0,1	0,1
Miristoleico (C14:1)	-	-	-	1,2	-
Palmitoleico (C16:1)	-	-	-	5,6	0,1
Oleico (C18:1)	17,6	41,3	7,0	42,2	23,4
Gadoleico (C20:1)	-	-	-	0,9	-
Linoleico (C18:2)	53,3	10,1	4,0	1,1	53,2
Eicosadienoico (C20:2)	-	-	-	0,1	-
Linolênico (C18:3)	0,3	0,2	-	0,7	7,8
Ricinoleico (C18:1 OH)	-	-	8,7	-	-

Nota: O primeiro valor entre parênteses significa o número de carbonos e o segundo o número de insaturações. Fonte: Adaptado de LORA *et al*, 2012, p.202.

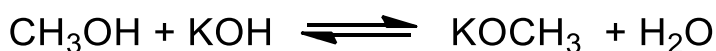
3.2.2 Síntese

A síntese de biodiesel se baseia na reação de transesterificação de óleos e gorduras com um álcool, com catálise básica, ácida ou enzimática, resultando na formação de mono-álquil ésteres (biodiesel) e glicerina (subproduto), conforme mostrado no Esquema 1 (LORA *et al*, 2012).



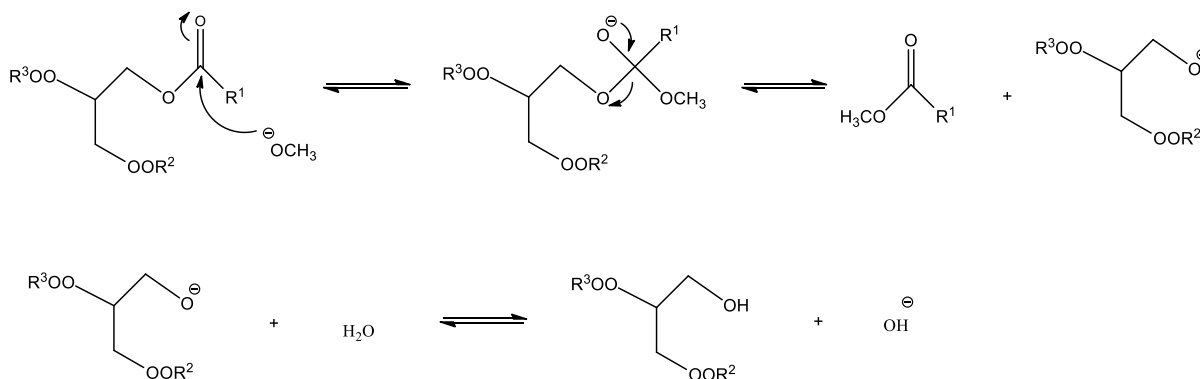
Esquema 1. Reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Fonte: RICACZESKI *et al*, 2006.

A transesterificação via catálise básica é o processo mais comum na produção de biodiesel. Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool, como mostra o Esquema 2 (RAMOS *et al*, 2011).



Esquema 2. Produção *in situ* de metóxido de potássio.

Uma vez que se tenha o alcóxido formado, ele fará um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário eliminará uma molécula de éster metílico (biodiesel) e formará outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol, conforme é mostrado no Esquema 3. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (RAMOS *et al*, 2011).



Esquema 3. Esquema de intermediários da transesterificação básica de óleos vegetais.

Apesar da transesterificação ser o processo mais utilizado na síntese do biodiesel, se utiliza também a esterificação. Ela se baseia na reação de um ácido graxo com um álcool, a elevadas temperaturas, catalisada por um ácido, geralmente ácido sulfúrico, gerando além dos ésteres alquílicos, água como subproduto. Esse processo é, portanto, utilizado para óleos com elevado teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de fritura, que devido ao seu sucessivo uso tem os ésteres hidrolisados, transformando-os em ácidos (MARCHETTI *et al*, 2007).

Ainda é comum o uso dessas duas reações (esterificação e transesterificação) combinadas a fim de se obter um maior aproveitando da matéria-prima, potencializando a reação. Portanto, a esterificação funciona como um pré-tratamento para certas matérias-primas (LORA *et al*, 2012).

Existem processos alternativos a esterificação e a transesterificação de óleos e gorduras, como é o caso do craqueamento térmico. Billaud *et al* (1995) sintetizaram uma mistura de metil-ésteres a partir da pirólise do óleo de canola em um reator tubular com temperatura entre 500°C e 850°C.

O principal álcool utilizado é o metanol, apesar de fornecer ao biodiesel uma parcela não renovável, já que o metanol é produzido industrialmente a partir do gás de síntese. Suas vantagens em relação ao uso do etanol são: menores tempos e temperaturas de reação, já que possui maior capacidade de reação, e melhor separação de fases (ARANDA *et al*, 2008).

Um importante aspecto a ser levado em consideração na síntese do biodiesel é a relação molar álcool/óleo. Um excesso de álcool favorece o equilíbrio na formação de produtos, porém dificulta a separação do glicerol. Chongkhong *et al* (2007) avaliaram a conversão de biodiesel variando a relação molar metanol/óleo e verificaram que a taxa de conversão aumenta drasticamente até 90%, com uma relação de 5 vezes mais álcool, chegando a quase 100%, com uma relação de 12 vezes.

3.2.3 Aspectos da qualidade

Assim como é feito com o diesel, a ANP regulamenta a especificação do biodiesel através da Resolução nº14/2012.

A principal precaução em relação ao aumento do teor de biodiesel no diesel se deve a dificuldade de garantir a qualidade do combustível. Devido a sua maior polaridade, o biodiesel tem uma maior afinidade com a água que o diesel, fazendo

com que ele absorva facilmente água, o que pode provocar o crescimento microbiano e a formação de borras nos tanques, sendo necessário fazer uma drenagem e limpeza em todos os tanques de armazenagem com maior frequência. Sendo assim, garantir que o teor de água esteja abaixo do limite máximo estabelecido é fundamental. Além disso, o biodiesel possui considerável menor estabilidade oxidativa que o diesel, exigindo um maior cuidado em sua estocagem. Por esses motivos, essas propriedades, assim como o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP), têm se tornado mais críticas na qualidade do biodiesel. Em contrapartida, o biodiesel confere ao diesel uma melhor lubricidade, maior ponto de fulgor e um maior número de cetano (PROCEDIMENTOS para a preservação da qualidade do óleo diesel B, 2011).

A qualidade do biodiesel está diretamente associada ao processo de produção e a matéria-prima utilizada, uma vez que irá interferir nas propriedades físico-químicas do produto final. Por esse motivo, geralmente são feitas misturas de diferentes óleos para se obter um produto aceitável (PANDEY *et al*, 2011).

A seguir estão listadas algumas das principais propriedades que variam de acordo com a matéria-prima utilizada.

3.2.3.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade do biodiesel é de grande importância, pois irá influenciar na nebulização do combustível no motor. Viscosidades muito baixas resultam em uma pulverização com pouca penetração, o que prejudica a combustão e diminui a potência do motor e a economia do combustível. Já altas viscosidades irão prejudicar a nebulização do combustível à câmara de combustão, uma vez que o combustível não é adequadamente distribuído e misturado com o ar necessário para a queima (CLARET, 1990).

Ácidos graxos que possuem uma hidroxila ligada a sua cadeia, como o ácido ricinoleicos, irão conferir um elevado valor de viscosidade ao biodiesel. Por esse motivo, o óleo de mamona gera um biodiesel viscoso, já que de acordo com a Tabela 2 possui em sua composição cerca de 87% do ácido ricinoleico (COSTA NETO, 1999).

3.2.3.2 Propriedades de fluxo a frio

As propriedades de fluxo a baixas temperaturas do biodiesel são um fator limitante para seu uso, principalmente em lugares frios, podendo ocorrer a nucleação e a aglomeração de cristais, que irão dificultar o fluxo dos combustíveis nas tubulações e nos filtros, comprometendo o desempenho e a partida do motor (SORIANO, 2005).

Os ensaios que podem ser utilizados para determinar as propriedades de fluxo a frio de um combustível incluem os pontos de entupimento de filtro a frio, de névoa e de fluidez. Eles têm como objetivo garantir que o combustível irá fluir sem causar danos ao motor (KNOTHE, 2005).

Quanto maior o teor de componentes saturados presentes na matéria-prima, pior serão as propriedades de fluxo a frio, como é o caso do biodiesel de sebo bovino. De acordo com a Tabela 2, mais de 50% de sua composição são ácidos sem nenhuma insaturação, e o restante é formado por ácidos com apenas uma dupla ligação, tornando o biodiesel de sebo sólido a temperaturas relativamente amenas (DUNN, 1996).

Outro fator que influencia essas propriedades é o tipo de álcool utilizado na síntese do biodiesel. Ésteres metílicos apresentam valores mais altos de pontos de fluidez e névoa que os etílicos, e, principalmente, que os iso-butílicos e iso-propílicos (KNOTHE, 2005).

3.2.3.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é definido como a menor temperatura em que o óleo começará a desprender vapores que em contato com uma fonte externa de calor irão formar uma chama momentânea (CARRETEIRO *et al*, 2006). Por isso, está relacionado com a segurança da fabricação, do transporte, da estocagem e do manuseio. O principal responsável pela diminuição do ponto de fulgor do biodiesel é o resíduo do álcool utilizado na transesterificação, fazendo com que esse ensaio seja uma alternativa para a detecção da contaminação com o metanol/etanol, ou ainda por alguma contaminação durante seu transporte (PARENTE, 2013).

3.2.3.4 Estabilidade Oxidativa

Um importante problema relacionado à aceitação comercial do biodiesel é a sua baixa estabilidade oxidativa (RAMALHO *et al*, 2011). Diferente do diesel que

mantém suas características essenciais pouco alteradas ao longo da estocagem, o biodiesel degrada mais rapidamente com o tempo e pode se alterar devido à ação do ar, da luz, da temperatura e da umidade, além de contaminantes como a água, metais e resíduo de catalisador do processo de transesterificação (BORSATO *et al*, 2010).

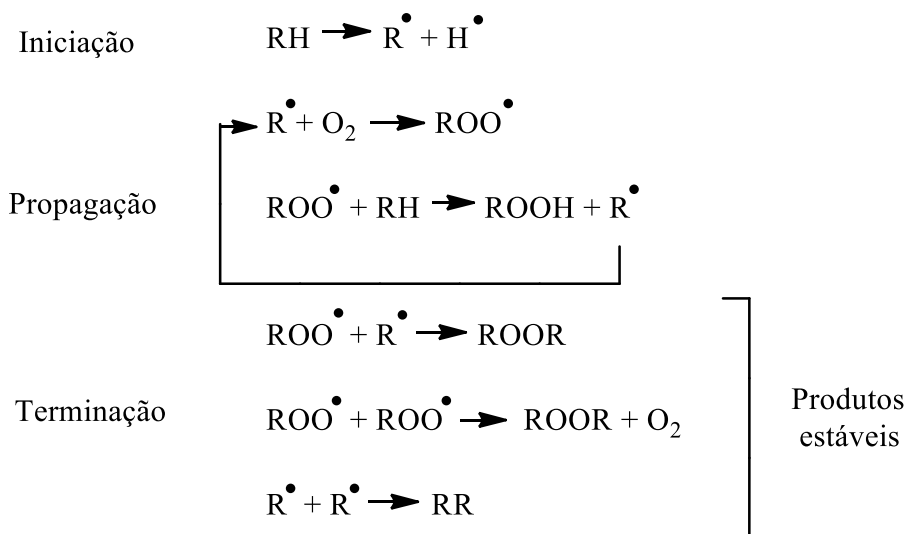
Óleos e gorduras são produtos suscetíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química. Portanto, o biodiesel se torna também suscetível à oxidação, principalmente quando exposto a longos tempos de armazenamento (CANDEIA *et al*, 2011).

A oxidação de ésteres de ácidos graxos é um processo complexo que envolve uma variedade de mecanismos. A oxidação do biodiesel é devida, principalmente, à insaturação em sua cadeia, que proporciona elevado nível de reatividade com o oxigênio. Estudos mostram que as taxas de oxidação de ésteres metílicos de ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3) são, respectivamente, 1:12:25 (JAIN *et al*, 2010).

O processo de oxidação se divide em oxidação primária e secundária:

- Oxidação primária:

A peroxidação ocorre por reações classificadas em iniciação, propagação e terminação, como é mostrado no Esquema 4. A reação de iniciação envolve a remoção do hidrogênio ligado ao carbono, formando um radical livre. Na propagação, o oxigênio reage rapidamente com o radical livre, formando um radical peróxido. Apesar de não ser tão reativo quanto o radical livre carbônico, o radical peróxido é suficiente reativo para remover outro hidrogênio do carbono, formando o hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre que irá reagir com o oxigênio, dando continuidade ao ciclo de propagação. E na reação de terminação dois radicais reagem entre si formando produtos estáveis (JAIN *et al*, 2010).



Esquema 4. Reações radicalares do processo de oxidação. Fonte: CANDEIA *et al*, 2011.

Após o nível de hidroperóxido aumentar drasticamente (período de indução) ele pode seguir dois comportamentos distintos: alcançar o estado estacionário, estabilizando, ou decrescer. Isso vai depender da quantidade de oxigênio, da temperatura e da presença de metais que podem catalisar a decomposição do hidroperóxido (BONDIOLO *et al*, 2003).

- Oxidação secundária:

Uma vez que os hidroperóxidos estão formados eles podem ser decompostos formando aldeídos, como propanal, hexanal, hexenal, heptanal e 2,4-heptadienal, além de formarem ácidos de baixo peso molecular que irão aumentar a acidez do biodiesel. São formados, também, produtos com alto peso molecular, como, por exemplo, polímeros, que irão conferir um aumento da viscosidade do biodiesel, e gomas, que irão se depositar no fundo dos tanques de armazenagem (JAIN *et al*, 2010).

Um aumento de concentração de hidroperóxidos eleva o número de cetano do biodiesel, entretanto, após se decompor pode gerar uma diminuição desse valor. Portanto, o número de cetano não é uma boa propriedade para avaliar a estabilidade oxidativa (DUNN, 2006).

3.2.3.4.1 Aditivos antioxidantes

Devido à baixa estabilidade oxidativa do biodiesel, é comum adicionar um aditivo antioxidante para enquadrá-lo em sua especificação, fazendo com que ele mantenha essa propriedade por mais tempo.

Os antioxidantes sintéticos mais utilizados são polifenóis, como o butil-hidroxi-anisol (BHA), o butil-hidroxitolueno (BHT), o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o propil galato (PG) (BORSATO *et al*, 2010).

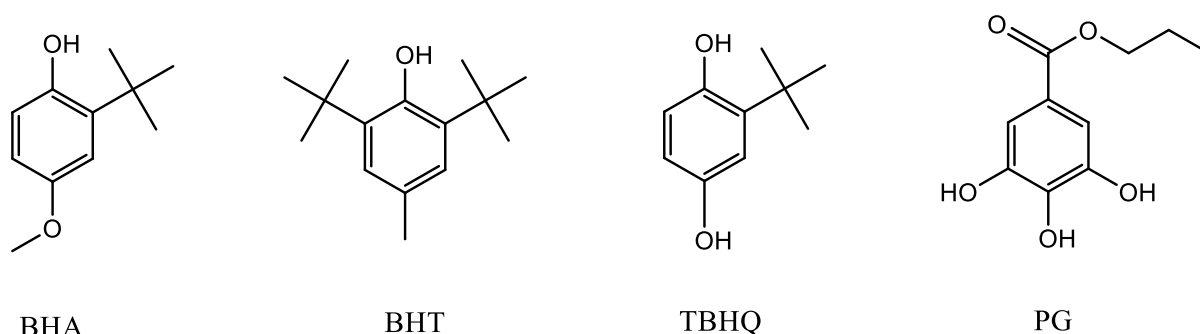
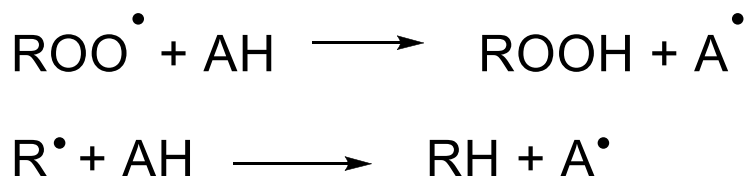


Figura 1. Estrutura química dos antioxidantes sintéticos BHA, BHT, TBHQ e PG.

A ação dos antioxidantes se dá pela remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou a propagação da reação, através da doação de um átomo de hidrogênio a estas moléculas. O átomo de hidrogênio do antioxidante é removido pelos radicais livres com maior facilidade que os hidrogênios alílicos das cadeias insaturadas do biodiesel, formando, assim, espécies inativas e um radical inerte, que é estabilizado por ressonância, interrompendo a reação em cadeia. Sendo assim, o hidrogênio da cadeia do biodiesel será removido com menor frequência, aumentando sua estabilidade à oxidação (RAMALHO *et al*, 2006).



Esquema 5. Reações entre os radicais livres e o antioxidante, onde ROO^\bullet e R^\bullet são radicais livres, AH é o antioxidante e A^\bullet é um radical inerte. Fonte: FRANKEL, 1980.

Vários estudos mostram que o TBHQ é mais eficiente ao retardar o processo de oxidação de biodiesel de soja que os demais antioxidantes (KNOTHE, 2007; LIANG *et al*, 2006; TANG *et al*, 2010).

Diversos outros compostos de origem natural têm sido estudados como potenciais antioxidantes, como é o caso do cardanol, ácido caféico, ácido ferúlico, além de resíduos agrícolas (DAMASCENO, 2011; SANTOS, 2013).

A concentração do antioxidante varia de acordo com a matéria-prima utilizada na síntese de biodiesel. Um biodiesel com alto teor de sebo irá necessitar uma menor quantidade de antioxidantes, uma vez que o sebo é bastante estável devido a sua composição. Em contrapartida, um biodiesel 100% soja terá a adição de uma quantidade maior para garantir sua estabilidade, já que mais de 50% da composição do óleo de soja são ácidos graxos poliinsaturados (OLIVEIRA, 2013).

3.2.3.4.2 Rancimat

Como a oxidação do biodiesel afeta consideravelmente sua qualidade, afetando também outras propriedades, como sua viscosidade e seu índice de acidez (MOSER, 2009), é imprescindível que se tenha um método normatizado onde se possa determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

Desenvolvido na Europa, o projeto BIOSTAB teve como objetivo definir um método de oxidação acelerada padronizado capaz de avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel, culminando na elaboração da norma EN 14112 (DUNN, 2006).

Uma implementação dessa norma é o teste do Rancimat, no qual a amostra é aquecida a 110°C sob uma vazão de ar definida. O parâmetro medido é a condutividade de uma solução de água deionizada. Conforme o biodiesel é oxidado são formados peróxidos, que serão degradados em ácidos carboxílicos leves, principalmente, ácido fórmico e acético, que irão ser transportados para a solução de água, fazendo com que sua condutividade aumente consideravelmente (VITORINO *et al*, 2012).

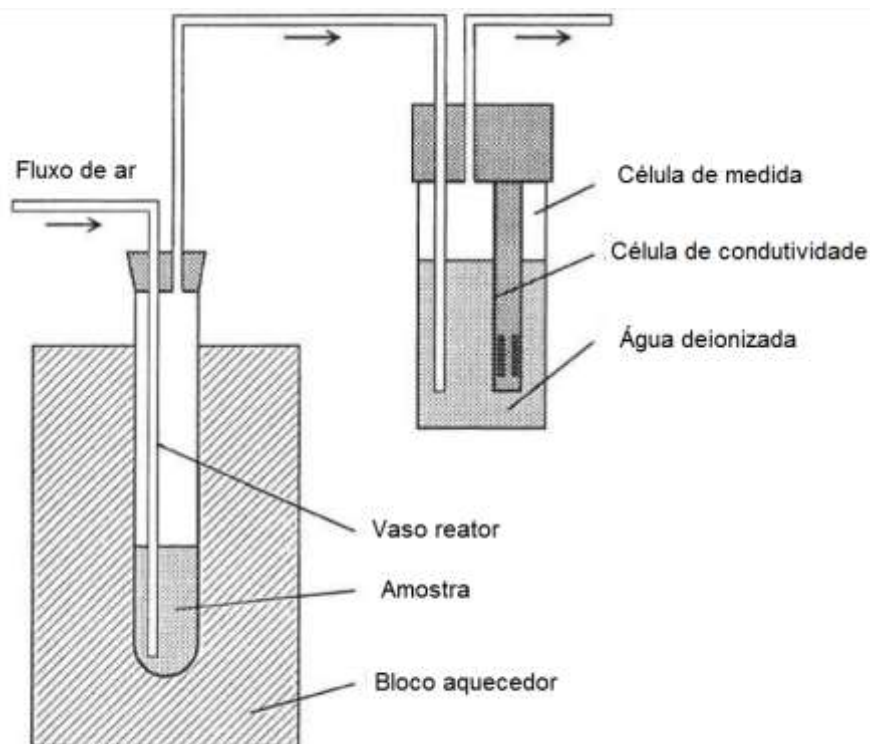


Figura 2. Esquema do teste Rancimat. Fonte: EN 14112, 2003.

A estabilidade oxidativa é determinada pelo período de indução, ou índice de estabilidade oxidativa (OSI, do inglês *oxidative stability index*), que é o intervalo entre o início da análise e o tempo em que a condutividade da solução aumenta bruscamente. Como é mostrado nas Figuras 3 e 4, ele pode ser calculado manualmente, através do método das duas tangentes, ou automaticamente, através do cálculo da derivada segunda (EN 14112, 2003). Para que o biodiesel seja considerado conforme é necessário que apresente um valor de OSI maior que 6h (ANP, 2012).

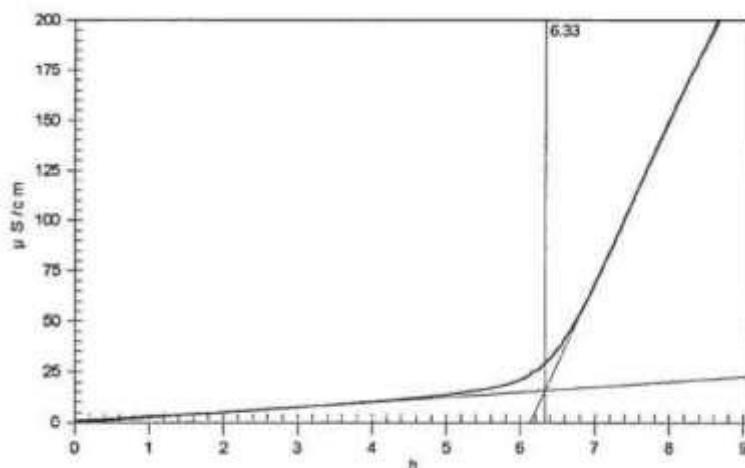


Figura 3. Cálculo manual do período de indução. Fonte: EN 14112, 2003.

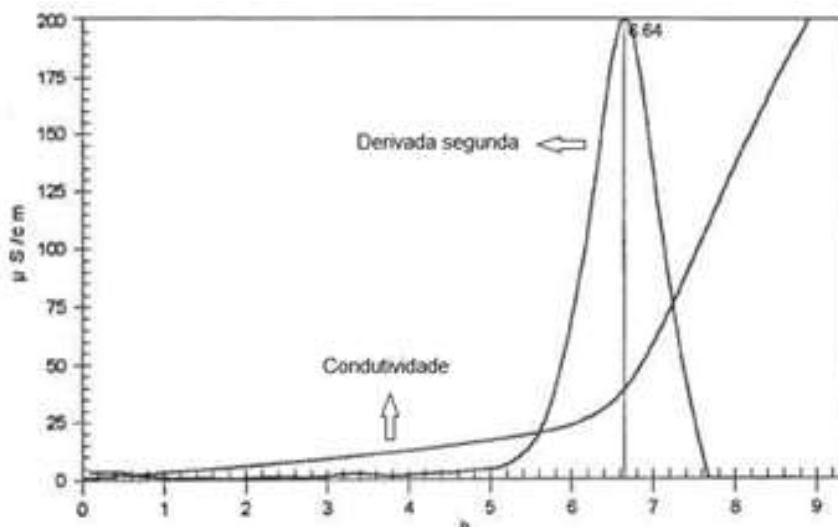


Figura 4. Cálculo automático do período de indução através da determinação da derivada segunda.
Fonte: EN 14112, 2003.

Uma adaptação da norma EN 14112 foi desenvolvida para abranger também as misturas BX (onde X representa o teor de biodiesel no diesel). A norma EN 15751 é bastante similar, sendo utilizado também o método do Rancimat, diferindo na massa de amostra, na quantidade de água deionizada e no tamanho do vaso reator.

Para o diesel puro é realizado um teste diferente de oxidação acelerada, pautado na norma ASTM D2274. A amostra de diesel é aquecida a 95°C com fluxo de oxigênio. Após 16h de ensaio, ela é filtrada, sendo o resultado expresso pela quantidade de material insolúvel por 100 mL de amostra.

3.2.3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

Como alternativa ao método descrito anteriormente, tem-se estudado o uso do PDSC na avaliação da estabilidade oxidativa de lubrificantes, óleos de aviação, polímeros e também em óleos vegetais e biodiesel, apesar de não ser um método normatizado para a avaliação dessa propriedade (DANTAS, 2001; GAMELIN, 2002; KOWALSKI, 2004; DUNN, 2006).

Essa técnica tem sido bastante empregada na pesquisa em universidades e na indústria, principalmente a petroquímica, devido a sua ampla aplicabilidade, que inclui o estudo de eventos térmicos, como a cinética de reação, a transição vítrea, o comportamento de fusão, vaporização e cristalização, além da determinação quantitativa de substâncias, como é o caso da determinação da pureza de fármacos (KOWALSKI *et al*, 2004; GALVÃO, 2007; MOREIRA *et al*, 2010; OLIVEIRA, 2012).

O PDSC está incluído no contexto das análises térmicas, que abrange um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (SANTOS, 2008).

Esse método é uma variação da calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) sob condições de pressão, onde é medido a energia transferida entre a amostra e um material de referência inerte termicamente (GALVÃO, 2007).

O PDSC mede a variação do fluxo de calor no decorrer da reação, podendo ser utilizado uma temperatura constante (método isotérmico), onde se determina o tempo de indução oxidativa (OIT, do inglês *Oxidation induction time*) ou uma rampa de aquecimento (método não-isotérmico), na qual se determina a temperatura de oxidação (OT, do inglês *Oxidation temperature*). No caso da oxidação, é verificado uma variação positiva no fluxo de calor, já que se trata de um evento exotérmico. Diferentemente do Rancimat, mede-se a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, uma vez que a análise é realizada diretamente na amostra (DUNN, 2006).

Diversos estudos têm sido feitos com objetivo de avaliar o uso de antioxidantes no biodiesel, além da verificação dos fatores que influenciam na estabilidade oxidativa de óleos vegetais e do biodiesel. Esses estudos têm mostrado algumas vantagens do uso do PDSC, tais como: menor tempo de análise, menor quantidade de amostra e maior precisão, apresentando boa reprodutibilidade e repetibilidade. Além disso, tem-se maior número de moles de oxigênio disponíveis e, com a presença de uma variável a mais, a pressão, é possível que a reação ocorra mais rapidamente e em temperaturas menores (CANDEIA, 2008).

Moser (2009) avaliou a influência da quantidade de duplas ligações e de suas posições na cadeia de ésteres alquílicos de ácidos graxos utilizando o Rancimat e o PDSC. Ele confirmou que quanto maior o número de insaturações, menos estável o óleo será, uma vez que apresentou menores valores de OSI e OT. E constatou, ainda, que quanto mais perto a dupla ligação estiver do grupamento éster, mais estável ele será. Ele comparou os valores de OSI e OT do petroselinato de metila (dupla ligação na posição C6) com o oleato de metila (C9). Os valores foram, respectivamente, 3,5h, 181,0°C e 2,5h, 174,9°C. O autor sugere que a proximidade

entre a dupla ligação e o carboxilato pode gerar uma repulsão estérica durante a formação de radicais livres no processo de oxidação. Ele mostrou ainda que isômeros trans apresentam valores maiores de temperatura de oxidação que seus correspondentes isômeros cis, uma vez que eles são mais estáveis termodinamicamente.

Outros estudos acerca da influência da posição da dupla ligação na velocidade de oxidação mostram que a presença de posições metilênicas bis-alílicas em ácidos graxos polinsaturados são ainda mais suscetíveis à oxidação que as posições meramente alílicas. Knothe *et al* (2006) mostraram que o ácido linolênico, que possui duplas ligações em C9, C12 e C15, com duas posições bis-alílica em C11 e C14; e o ácido linoleico, que possui duplas ligações em C9 e C12, com uma posição bis-alílica em C11, são ainda mais suscetíveis à oxidação que outros ácidos graxos com o mesmo número de insaturações, porém em posições que as tornam mais separadas. Esse fato faz com que o óleo de soja, e consequentemente o biodiesel de soja, seja ainda menos estável à oxidação, já que 53,2% de sua composição é feita de ácido linoleico.

Ramalho *et al* (2011) chegaram à conclusão de que os dois métodos não refletem o mesmo estágio do processo de oxidação. No PDSC, observa-se um pico exotérmico, relativo ao início da etapa de propagação. Já no Rancimat, se observa o aumento da condutividade gerada pela formação de produtos voláteis (oxidação secundária), o que estaria relacionado ao processo de terminação, como mostra a Figura 5. Como o aumento da condutividade no Rancimat está relacionado com a formação de produtos gerados durante a oxidação, os autores acreditam que o período de indução está mais diretamente relacionado com a decomposição da amostra do que com sua resistência à oxidação, parâmetro melhor avaliado pelo PDSC.

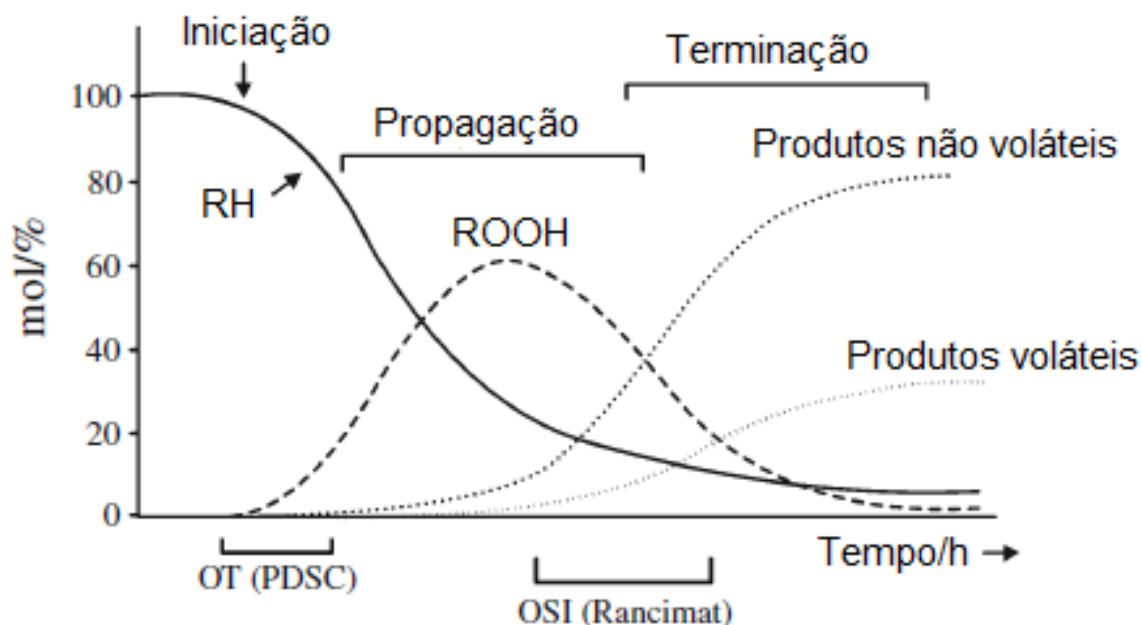


Figura 5. Oxidação de ácidos graxos insaturados em função do tempo. Fonte: Adaptado de Ramalho *et al*, 2011.

Dunn (2006) utilizou o PDSC sob condições não-isotérmicas (fluxo de ar: 35 ml/min) para verificar o efeito da adição de antioxidante no biodiesel de soja. Ele encontrou valores de OT de 116°C para o biodiesel sem antioxidante e de 137°C quando adicionado o antioxidante TBHQ em uma concentração de 2000 ppm. Ele comparou também os modos dinâmico e estático do PDSC sob condições não-isotérmicas, chegando a conclusão que se obtém temperaturas mais altas quando não se utiliza fluxo de ar.

Dantas *et al* (2011) avaliaram a influência da adição de biodiesel de mamona na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Foram feitas misturas com porcentagem de 25, 50 e 75% de biodiesel de soja. Os valores de OT, OIT e OSI apresentaram uma excelente correlação linear. Através do gráfico obtido desses valores, foi verificado que a partir da mistura com 30% de biodiesel de mamona é possível atingir o limite mínimo de 6h determinado pelo método do Rancimat, correspondendo a um OIT de 2h e um OT de 164,2°C, sem a necessidade de adicionar antioxidante. Entretanto, irá impactar negativamente na viscosidade da mistura.

Candeia *et al* (2011) estudaram a influência da estocagem do biodiesel de soja sobre sua estabilidade oxidativa utilizando o PDSC. Foram feitas análises após 15, 30 e 45 dias de estocagem. Os valores de OIT encontrados foram,

respectivamente, 15,5, 8,94 e 5,73 min, demonstrando a facilidade em que o biodiesel se oxida durante sua estocagem.

Sharma *et al* (2009) avaliaram a estabilidade oxidativa de misturas de biodiesel de soja com diesel S10 e S50 através de curvas não-isotérmicas de PDSC. Eles comprovaram a menor estabilidade do biodiesel, ao encontrar menores valores de OT à medida que aumentava o teor de biodiesel no diesel.

Capítulo 4: Metodologia

4.1 Materiais

4.1.1 Óleo diesel

Os óleos diesel A S10 e S500 comerciais utilizados neste trabalho foram caracterizados pelo fabricante (Petrobras). O produto foi especificado conforme os parâmetros listados na Resolução ANP nº50 de 23.12.2013, não recebendo adição de antioxidantes. Os resultados obtidos estão nas Tabela 3 e 4.

Tabela 3. Características físico-químicas do óleo diesel A S10.

Característica	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ASTM D4176
Cor	-	Incolor a amarelada	Incolor a amarelada	Visual
Cor ASTM	-	L1.0	L1,0	ASTM D1500
10% recuperados	°C	213,9	180,0; mín	ASTM D86
50% recuperados		278,7	245,0 a 295,0	
95% recuperados		367,0	370,0; máx	
Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP)	°C	-2	Tabela 5	ASTM D6371
Massa específica a 20°C	kg/m ³	827,6	815,0 a 850,0	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,097	2,0 a 4,5	ASTM D445
Corrosividade ao cobre	-	1	1; máx	ASTM D130
Estabilidade oxidativa	mg/100mL	0,2	2,5; máx	ASTM D2274
Índice de neutralização	mg KOH/g	0,00	Anotar	ASTM D974
Cinzas	% massa	<0,0010	0,010; máx	ASTM D482
RCR nos 10% finais da destilação	%massa	0,08	0,25; máx	ASTM D524
Número de cetano	-	58,1	48; mín	ASTM D613
Contaminação total	mg/kg	1,2	24; máx	EN 12662
Água e sedimentos	% volume	<0,050	0,05; máx	ASTM D2709
Teor de água	mg/kg	56	200; máx	ASTM D6304
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	% massa	2,65	11; máx	ASTM D5186
Ponto de fulgor	°C	60,0	38,0; mín	ASTM D93
Enxofre total	mg/kg	5,2	10,0; máx	ASTM D5453
Condutividade elétrica	pS/m	60	25; mín	ASTM D2624

Dados reportados do certificado de análise nº 1658-2014.

Tabela 4. Características físico-químicas do óleo diesel A S500.

Característica	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	ASTM D4176
Cor	-	Incolor a amarelada	Incolor a amarelada	Visual
Cor ASTM	-	L1,0	L1,0	ASTM D1500
10% recuperados	°C	186,0	Anotar	ASTM D86
50% recuperados		264,6	245,0 a 310,0	
85% recuperados		340,4	Anotar	
95% recuperados		357,9	500; máx	
Ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP)	°C	-4	Tabela 5	ASTM D6371
Massa específica a 20°C	kg/m ³	846,8	815,0 a 865,0	ASTM D4052
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	2,809	2,0 a 5,0	ASTM D445
Corrosividade ao cobre	-	1	1; máx	ASTM D130
Estabilidade oxidativa	mg/100mL	0,2	2,5; máx	ASTM D2274
RCR nos 10% finais da destilação	%massa	0,11	0,25; máx	ASTM D524
Índice de cetano calculado	-	45	45; mín	ASTM D613
Água e sedimentos	% volume	<0,050	0,05; máx	ASTM D2709
Ponto de fulgor	°C	44	38,0; mín	ASTM D93
Enxofre total	mg/kg	403	500; máx	ASTM D5453
Condutividade elétrica	pS/m	103	25; mín	ASTM D2624

Dados reportados do certificado de análise nº 1668-2014. Nota: O ensaio de cor foi realizado antes da adição do corante.

Tabela 5. Especificação para o Ponto de entupimento de filtro a frio.

Unidades de federação	Limite máximo, °C											
	Jan	Fev	Mar	Mai	Abr	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14

Fonte: Resolução nº14/2012 e 50/2013 – ANP.

4.1.2 Biodiesel

O biodiesel comercial utilizado neste trabalho foi produzido por rota metílica através da transesterificação básica de óleo de soja (63%) e sebo bovino (37%), sem adição de antioxidante. Ele foi caracterizado pelo fornecedor (Potencial Biodiesel) de acordo com a resolução ANP nº14 de 11.5.2012. Os resultados obtidos estão na Tabela 6.

Tabela 6. Características físico-químicas do biodiesel.

Característica	Unidade	Resultado	Especificação	Método
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Visual
Massa específica a 20° C	kg/m ³	876,3	850 a 900	NBR 7148
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	4,68	3,0 a 6,0	ASTM D445
Teor de água	mg/kg	167,5	200, máx	ASTM D6304
Contaminação Total	mg/kg	16,4	24, máx	EN 12662
Ponto de fulgor	°C	121,4	100,0, mín	NBR 14598
Teor de éster	% massa	97,4	96,5, mín	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,033	0,050, máx	ASTM D4530
Cinzas sulfatadas	% massa	<0,005	0,020, máx	NBR 6294
Enxofre total	mg/kg	2,37	10, máx	ASTM D5453
Sódio + Potássio	mg/kg	<1,00	5, máx	NBR 15556
Cálcio + Magnésio	mg/kg	<1,00	5, máx	NBR 15556
Fósforo	mg/kg	<1,00	10, máx	ASTM D4951
Corrosividade ao cobre	-	1	1, máx	NBR 14359
Número Cetano	-	-	Anotar	ADTM D6890
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	7	Tabela 5	ASTM D6371
Índice de acidez	mg KOH/g	0,19	0,50, máx	NBR 14448
Glicerol livre	% massa	0,01	0,02, máx	ASTM D6584
Glicerol total	% massa	0,05	0,25, máx	ASTM D6584
Monoacilglicerol	% massa	0,09	0,80, máx	ASTM D6584
Diacilglicerol	% massa	0,04	0,20, máx	ASTM D6584
Triacilglicerol	% massa	0,06	0,20, máx	ASTM D6584
Metanol, máx.	% massa	<0,05	0,20, máx	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	95,5	Anotar	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	9,9	6, mín	EN 14112

Dados reportados do certificado de análise nº BBD 0001/2014.

4.1.3 Amostras avaliadas

Foram preparadas misturas de biodiesel com óleo diesel A S10 e S500 nas proporções de 7% e 20% (v/v), denominadas respectivamente B7 e B20. O diesel puro foi denominado B0 e o biodiesel puro, B100.

4.2 Métodos analíticos

4.2.1 Rancimat

Foi utilizado o equipamento Rancimat, modelo 873, da Metrohm (Figura 6) para avaliar a estabilidade oxidativa do B100 e das misturas B7 e B20 (Apêndice A), de acordo com as normas descritas abaixo, sendo realizadas análises em triplicata.



Figura 6. Equipamento Rancimat. Fonte: Metrohm. Disponível em <<http://biofuels.metrohm.com/stability/principle.html>> Acesso em 04 jun.2014.

- EN 14112 (B100):

Utilizou-se uma massa de $(3,00 \pm 0,01)$ g de amostra a uma temperatura de 110°C com uma vazão de ar de 10L/h. Na célula de medida foram adicionados 50 mL de água deionizada com condutividade menor que $5 \mu\text{S/cm}$.

- EN 15751 (B7 e B20):

Utilizou-se uma massa de $(7,5 \pm 0,1)$ g de amostra a uma temperatura de 110°C com uma vazão de ar de 10L/h. Na célula de medida foram adicionados 60 mL de água deionizada com condutividade menor que $5 \mu\text{S/cm}$.

4.2.2 PDSC

As análises por PDSC foram realizadas no equipamento DSC da TA Instruments, modelo Q2000, acoplado a uma célula de pressão (Figura 7) em panelas de alumínio abertos (Figura 8). A calibração da célula foi feita medindo o ponto de fusão do índio a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, como é mostrado na Figura 21 no Apêndice B. Foram realizados dois métodos distintos, como descritos abaixo. Em ambos utilizaram-se amostras da ordem de 3mg.

- Isotérmico

A célula foi pressurizada a 290 psi, mantendo a temperatura a 110°C , utilizando oxigênio como oxidante, sem fluxo. Esse método de análise foi utilizado somente para a amostra de B100 já que essa temperatura seria insuficiente para oxidar misturas contendo diesel.

- Não-isotérmico

Foi utilizado esse método para todas as amostras (B0, B7, B20 e B100). As análises foram feitas com uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde a temperatura ambiente até 300°C (Apêndice B). Utilizou-se a mesma pressão de 290 psi e o mesmo oxidante sem fluxo. Foram realizadas análises em triplicata.



Figura 7. Equipamento DSC, modelo Q2000, marca TA Instruments.



Figura 8. Vista superior do interior da célula de pressão. 1 – panela de referência (vazia); 2 – panela de amostra.

Capítulo 5: Resultados e Discussões

5.1 Análises do comportamento oxidativo das amostras biodiesel/diesel

5.1.1 Biodiesel puro (B100)

Na Figura 9, é apresentada a curva isotérmica de PDSC a uma temperatura de 110°C, mesma temperatura utilizada no método do Rancimat, onde foi possível determinar o valor de OIT para a amostra de B100. Esse valor representa o tempo no qual o biodiesel resiste à oxidação nas condições específicas do teste.

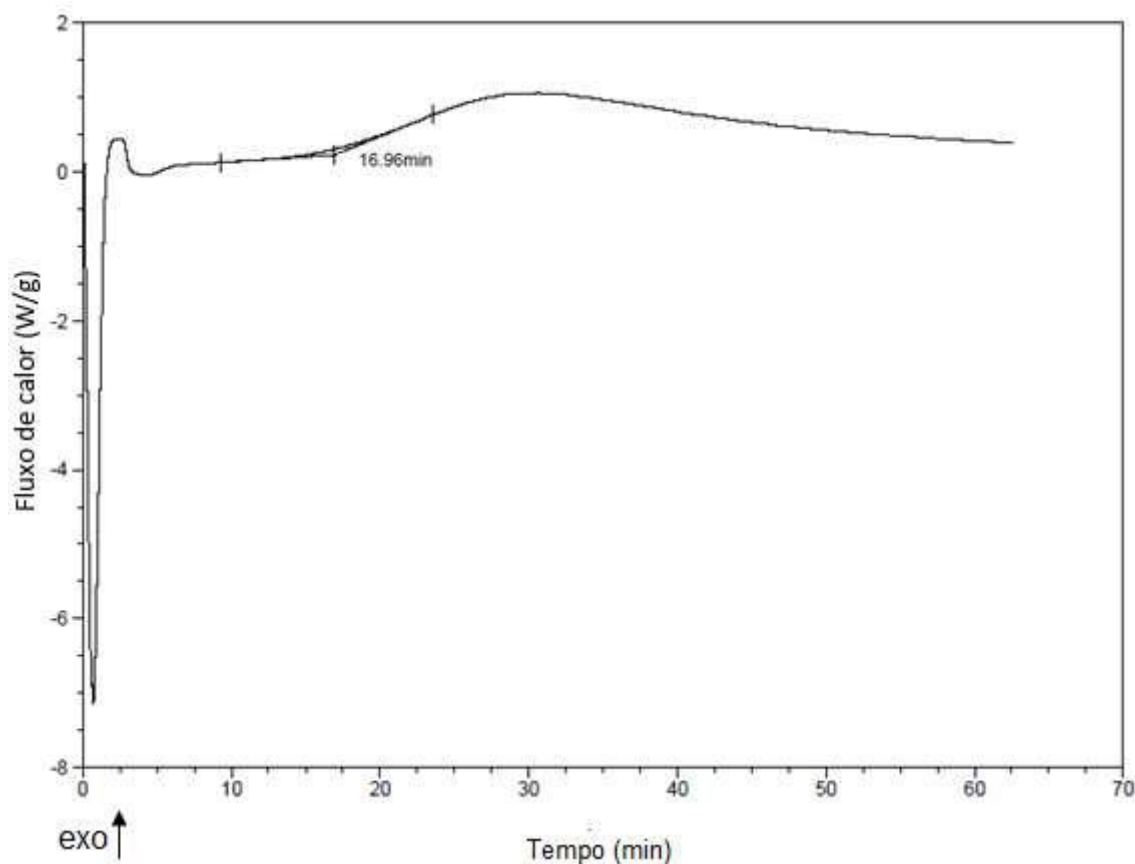


Figura 9. Curva PDSC isotérmica do B100.

Observa-se um pico referente à oxidação da amostra, marcado por um aumento do fluxo de calor. O valor de OIT é obtido pela interseção da tangente traçada a partir da linha de base e da linha ascendente no pico exotérmico de oxidação.

O valor de OIT obtido para o B100 foi de 16,96 minutos, utilizando oxigênio como oxidante, a uma temperatura de 110°C e uma pressão de 290 psi. Candeia *et al* (2011) utilizaram condições próximas, variando, apenas, na pressão, já que foi aplicada uma pressão de 200 psi. O valor encontrado para um biodiesel de soja foi

de 24,55 minutos. Sob as mesmas condições, Dantas et al (2011) encontraram um valor de OIT de 22,80 minutos, também para um biodiesel de soja. Esses resultados mais altos podem ser atribuídos ao uso de uma pressão mais baixa, o que irá retardar o processo de oxidação e gerar um valor de OIT mais alto.

Portanto, obteve-se um valor próximo aos reportados na literatura, porém não iguais, uma vez que as condições de análise irão interferir no resultado final.

Na Figura 10 está apresentada a curva não-isotérmica do PDSC com uma rampa de aquecimento de 10°C/min para a amostra de B100. Um pico mais fino e com um aumento drástico do fluxo de calor é característico desse método (SANTOS, 2008).

De acordo com a Tabela 7, a média dos valores obtidos foi 174,59°C. Comparando com os resultados obtidos por Dunn (2006), que obteve um valor de OT de 116°C para um biodiesel de soja sem antioxidantes, observa-se um valor bem maior para esta amostra de B100. Essa diferença se dá, principalmente, pelo alto teor de sebo (37%) utilizado na produção deste biodiesel, uma vez que o sebo irá conferir ao biodiesel uma maior estabilidade oxidativa e, conseqüentemente, um maior valor de OT.

O sebo, conforme é mostrado na Tabela 2, tem sua composição formada por ácidos graxos saturados (48,2%), monoinsaturados (49,9%) e poli-insaturados (1,9%). Logo, sua baixa taxa de ácidos graxos poliinsaturados irá conferir ao biodiesel uma alta estabilidade oxidativa. Sendo assim, ao se utilizar um alto teor de sebo como matéria-prima se evita o uso de antioxidantes ou, pelo menos, diminui a quantidade necessária, reduzindo o custo do processo. Entretanto, essa relação soja/sebo deve ser estudada para que não comprometa as propriedades de fluxo a frio do biodiesel. O biodiesel utilizado, por exemplo, de acordo com a Tabela 5, teve um resultado de 7°C na análise de CFPP, o que o torna não-conforme para comercialização na região Sul do Brasil, nos meses de abril a setembro, conforme é mostrado na Tabela 5.

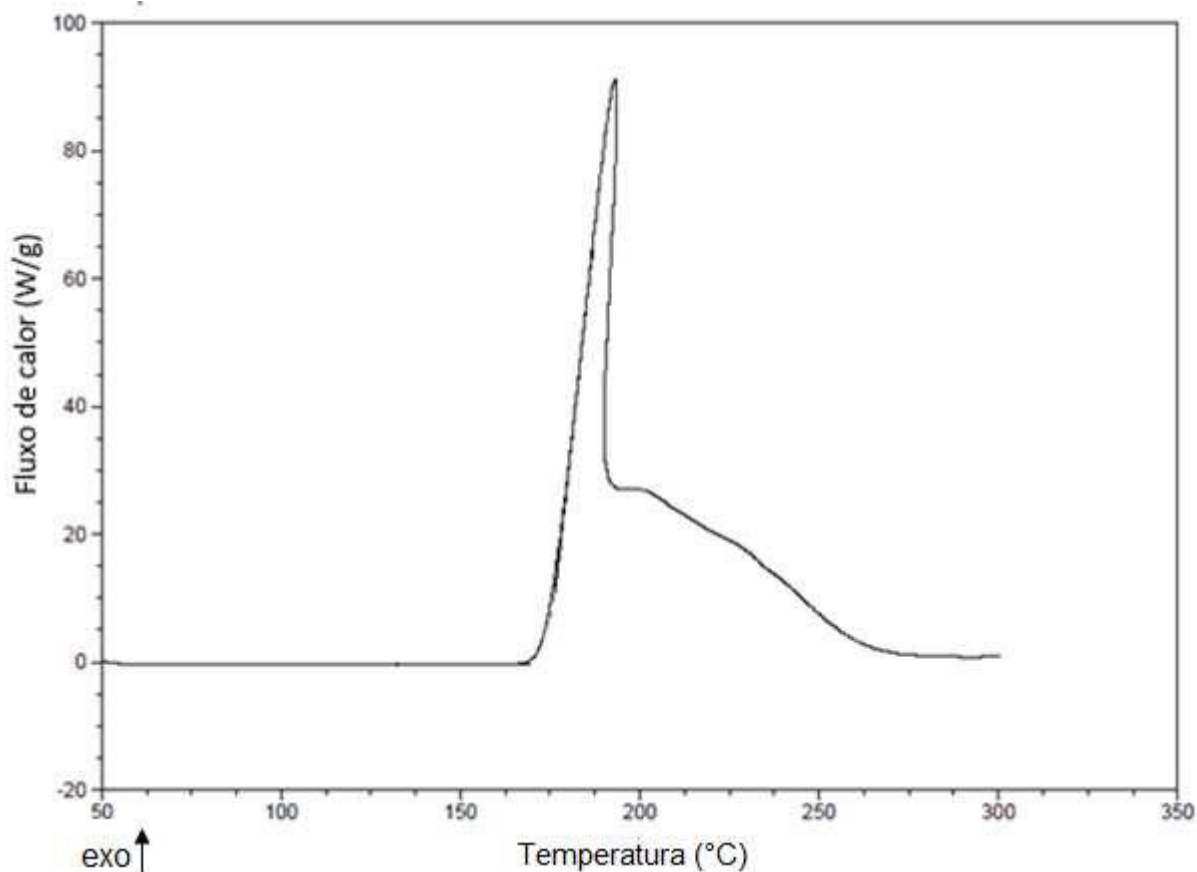


Figura 10. Curva PDSC não-isotérmica do B100.

Na Figura 11 está apresentada a curva de condutividade elétrica em relação ao tempo obtida no Rancimat, a uma temperatura de 110°C. O valor de OSI é determinado após a condutividade da água aumentar vertiginosamente, devido à liberação de produtos do processo de oxidação.

Obteve-se um valor de OSI de 9,88 horas, média dos resultados realizados em triplicata (Tabela 7). Apesar da ausência de antioxidantes, esse valor ultrapassou o limite mínimo de 6 horas determinado pela ANP. Isso é justificado, novamente, pela alta porcentagem de gordura bovina (sebo) utilizada para a produção desse biodiesel.

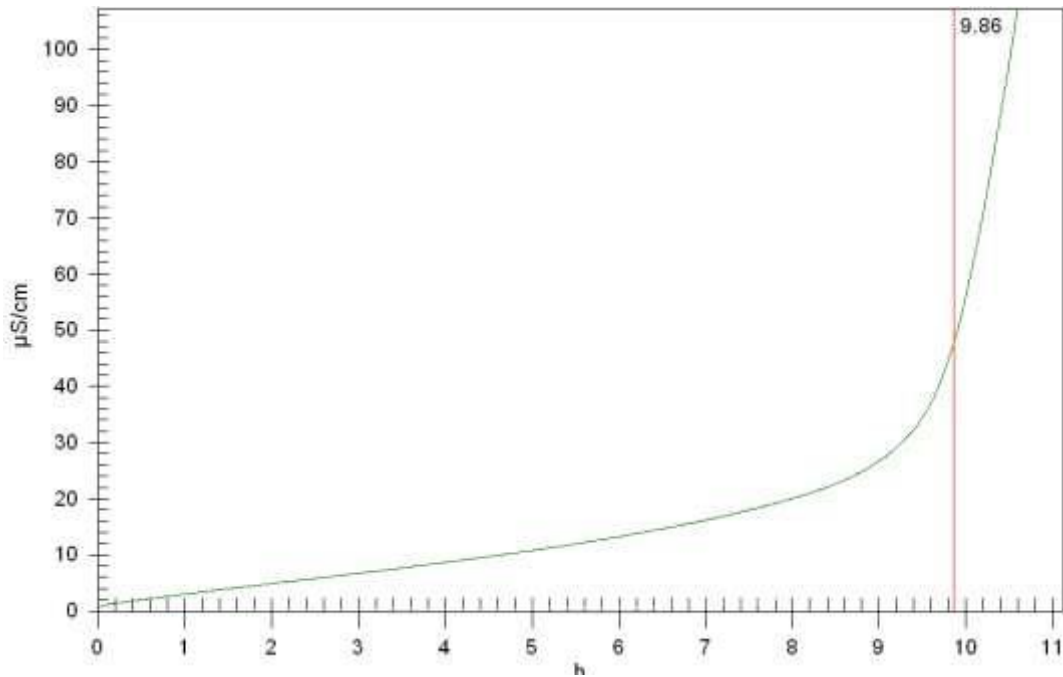


Figura 11. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B100 - Rancimat.

5.1.2 Misturas BX

Na Figura 12, são mostradas as curvas não-isotérmicas das amostras B0, B7, B20 (diesel S10) e B100 sobrepostas.

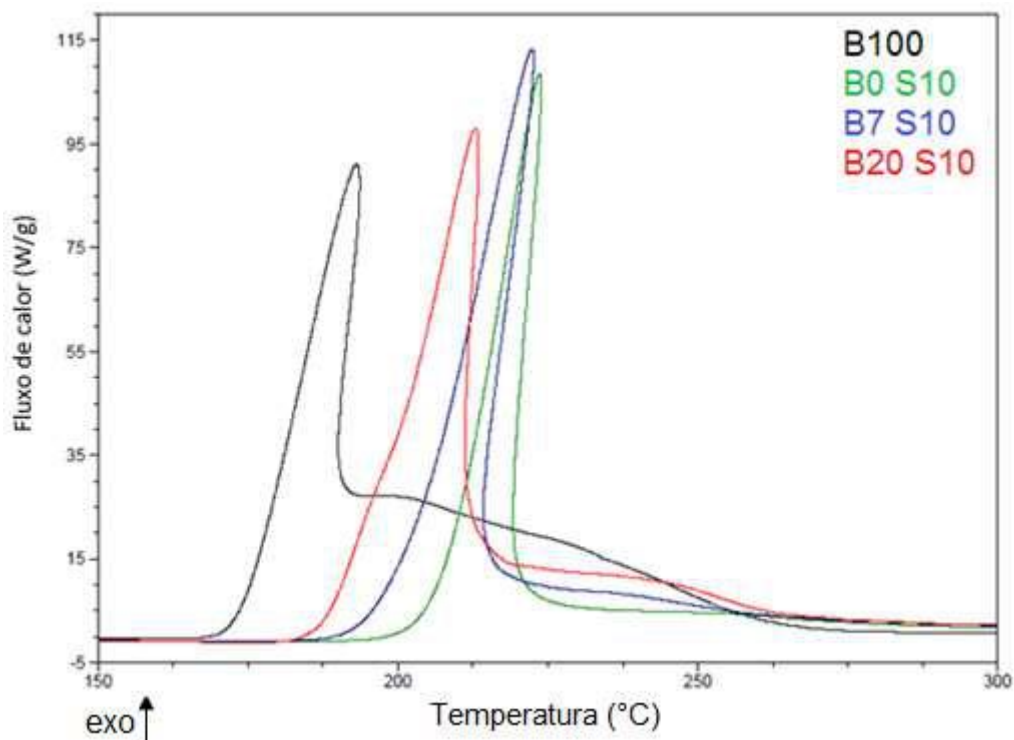


Figura 12. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S10) e B100.

À medida que se aumentou o teor de biodiesel no diesel, a oxidação ocorreu em menores temperaturas, comprovando a menor estabilidade oxidativa do biodiesel. Conforme mostrado na Tabela 7, foram obtidos valores de OT para o B0, B7, B20 e B100 de, respectivamente, 207,50°C, 200,97°C, 193,92°C e 174,59°C.

Os resultados obtidos são coerentes com os valores encontrados na literatura. Sharma *et al* (2009) obtiveram valores de OT para B0, B20, B50 (diesel S15) e B100 (óleo de soja) de, respectivamente, 201°C, 192°C, 184°C e 171°C.

Nas Figuras 13 e 14 são mostradas as curvas obtidas no Rancimat do B7 e B20 (diesel S10). Os valores de OSI obtidos foram, respectivamente, de 31,03 e 19,68 horas (Tabela 7). Um maior valor de OSI para o B7 comprova o fato que um menor teor de biodiesel confere a mistura uma maior estabilidade oxidativa.

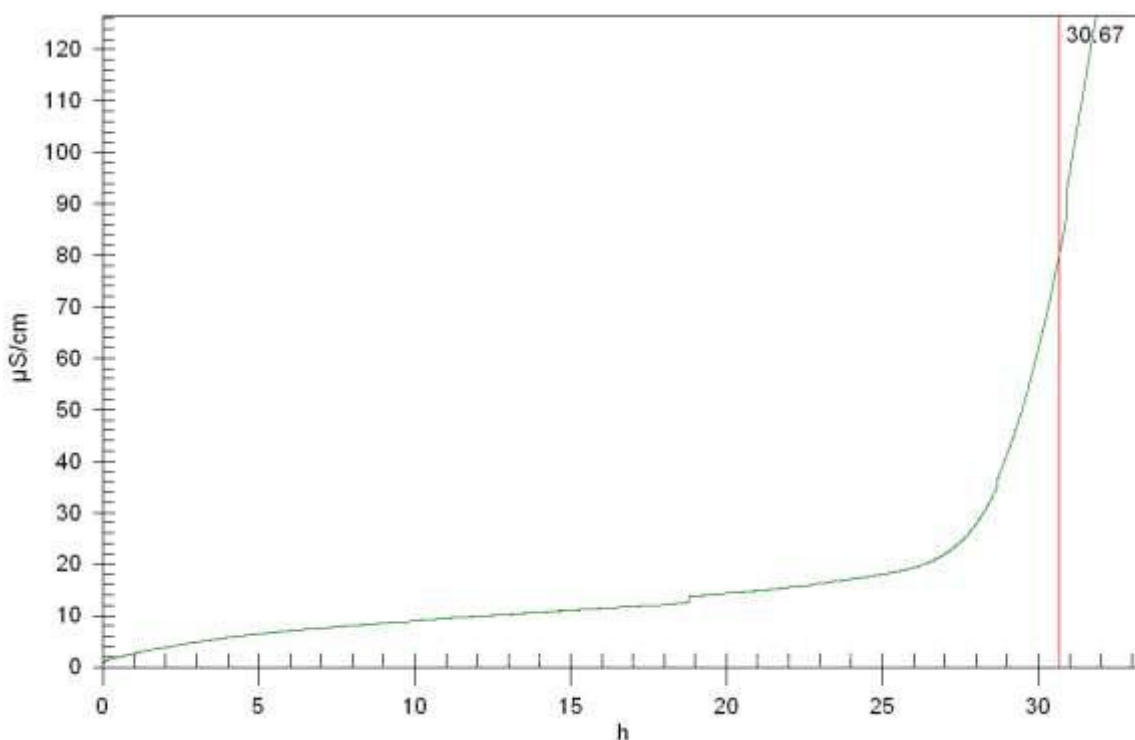


Figura 13. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B7 (S10) - Rancimat.

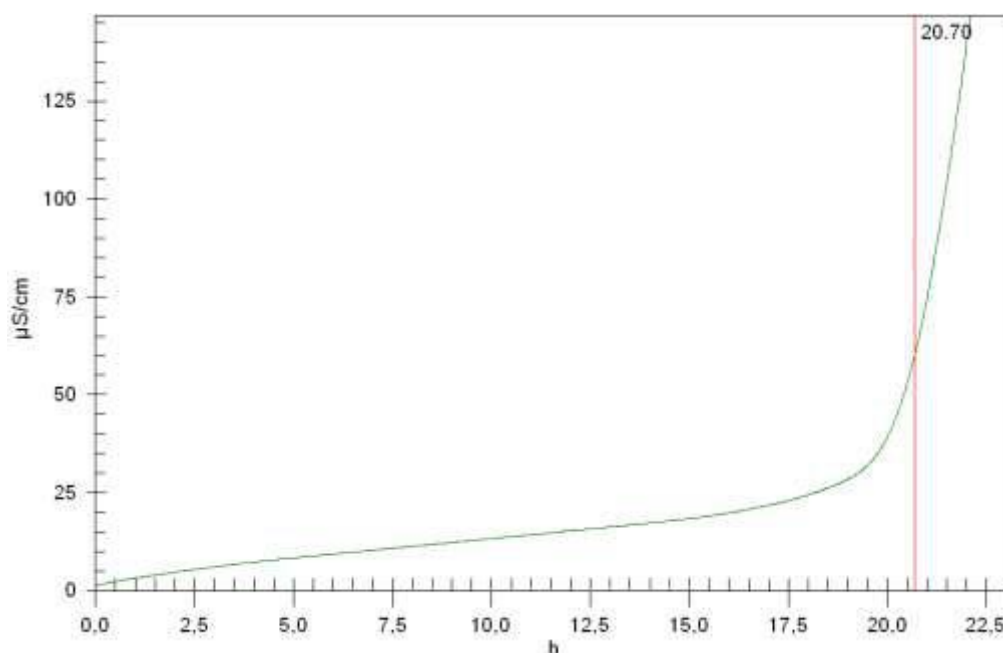


Figura 14. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B20 (S10) - Rancimat.

Da mesma forma ocorreu para as amostras com diesel S500. Como é possível ver na Figura 16, as curvas não-isotérmicas seguiram o mesmo padrão que as amostras com diesel S10. Como é mostrado na Tabela 7, os valores de OT do B0, B7, B20 e B100 foram de, respectivamente, 215,67°C, 206,34°C, 194,92°C e 174,59°C.

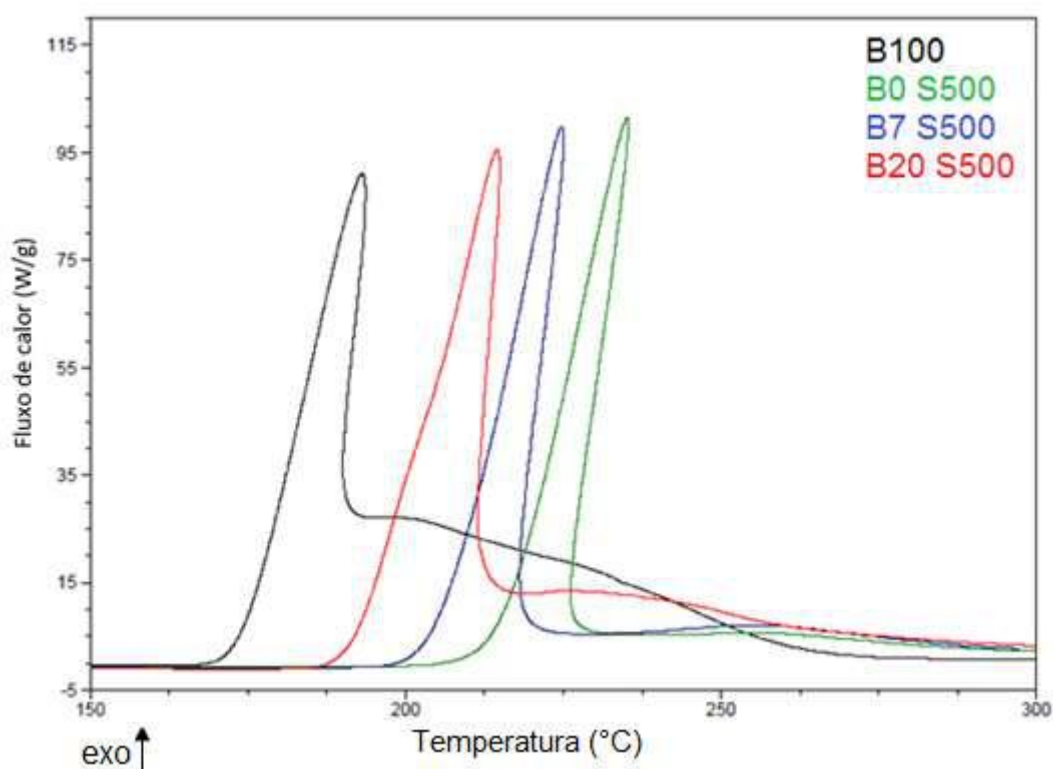


Figura 15. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7, B20 (S500) e B100.

Na Figura 16 é feita uma comparação entre as curvas de PDSC de amostras de óleo diesel S10 e S500. Verificou-se que as amostras com diesel S500 são mais estáveis à oxidação, como é possível observar pelos valores descritos na Tabela 7. Isso se deve ao fato dos compostos sulfurados agirem como antioxidantes naturais para o diesel. Portanto, quanto mais processos de refino forem realizados para gerar um diesel com menor quantidade de enxofre, mais suscetível à oxidação ele será (LEWIS, 2009). Karavalakis *et al* (2010) compararam a estabilidade oxidativa de misturas em diversas proporções de biodiesel de diferentes origens com diesel S10 e S50 através do Rancimat e verificaram que o diesel com maior teor de enxofre fornecia a mistura final maiores valores de OSI.

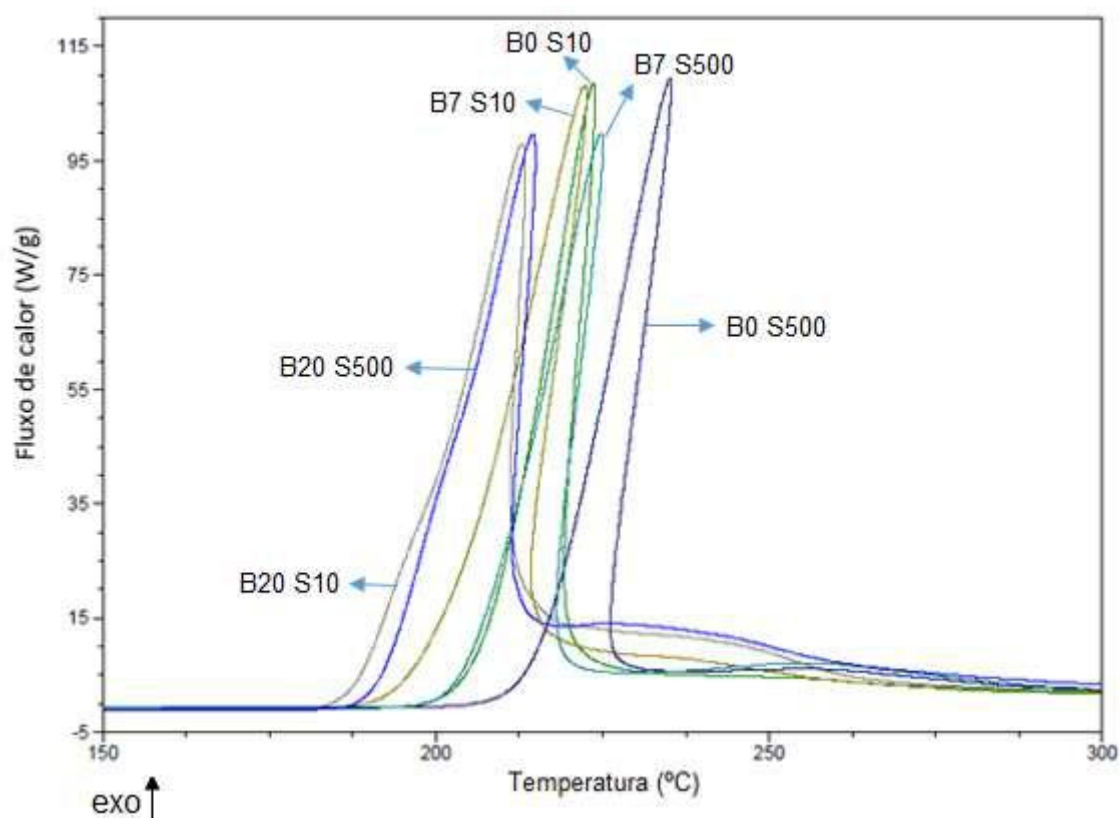


Figura 16. Curvas PDSC não-isotérmicas do B0, B7 e B20 (diesel S10 e S500).

A ANP vem buscando se igualar aos padrões internacionais reduzindo a quantidade de enxofre no diesel, tendo como objetivo reduzir as emissões de SO_x . Esse processo começou com a introdução do diesel S50 em 2009, para posterior mudança em 2013 para o diesel S10, e com a descontinuidade do diesel S1800. Portanto, deve-se garantir ainda mais a estabilidade oxidativa do biodiesel, uma vez que a tendência é que seja utilizado óleo diesel com menor quantidade de enxofre,

e, por conseguinte, que possua uma menor estabilidade oxidativa (ANP RESOLUÇÃO nº 65, 2011; nº 46, 2012).

De acordo com a Tabela 7, verifica-se que os valores obtidos do Rancimat são coerentes com essa observação, principalmente na mistura com maior teor de diesel, o B7, onde essa discrepância fica ainda mais clara. Com o óleo diesel S10 obteve-se um valor de OSI de 31,03h, já para o S500 foi de 45,51h.

Tabela 7. Resultados obtidos no PDSC e no Rancimat

PDSC (°C)							
		1	2	3	Média	Variância	Desvio padrão
	B100	174,32	174,95	174,49	174,59	0,10623	0,32593
S10	B20	193,84	194,82	193,11	193,92	0,73623	0,85804
	B7	201,79	200,13	201,00	200,97	0,68943	0,83032
	B0	207,89	208,08	206,52	207,50	0,72443	0,85114
S500	B20	195,08	194,49	195,18	194,92	0,13903	0,37287
	B7	206,52	207,24	205,27	206,34	0,99363	0,99681
	B0	215,94	215,11	215,96	215,67	0,23530	0,48508
Rancimat (h)							
	B100	9,97	9,80	9,86	9,88	0,00743	0,0862
S10	B20	17,75	20,70	20,60	19,68	2,806	1,675
	B7	30,67	29,79	32,62	31,03	2,098	1,448
S500	B20	21,03	20,82	21,21	21,02	0,03810	0,1952
	B7	44,60	45,50	46,44	45,51	0,847	0,920

5.2. Comparação PDSC/Rancimat

Observa-se na Tabela 7 que o método do Rancimat para o B100 apresentou valores bastante coerentes entre si. Entretanto, isso não ocorreu para o método das misturas BX, uma vez que os valores obtidos da análise em triplicata apresentaram uma variação significativa. O método em si já atribui uma alta variação inerente do procedimento de ensaio, calculado pela equação de repetibilidade (EN 15751), que é definida como a diferença absoluta entre dois valores encontrados pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, sob as mesmas condições de ensaio e

utilizando o mesmo material de análise. Outra razão se dá pelos altos valores alcançados. No caso do B7 S500, por exemplo, foram obtidos valores de OSI acima de 40h, o que pode aumentar o erro da análise.

Por esse motivo, este método enfrenta algumas resistências para seu uso na avaliação da estabilidade oxidativa de misturas BX, apesar de ser um método consolidado na análise de B100. Isso se deve ao fato desta análise ter sido desenvolvida exclusivamente para o biodiesel puro. Para analisar o BX, foi feita uma adaptação da norma EN 14112 para que as misturas com o diesel pudessem ser também incluídas. Entretanto, devido à diferente natureza química do diesel em relação ao biodiesel, os resultados encontrados não são tão confiáveis quanto os do biodiesel puro.

Portanto, o PDSC, por apresentar resultados mais precisos para as misturas biodiesel/diesel, se torna uma opção mais confiável. Além de apresentar bons resultados, também, para o B100.

Em relação ao tempo de análise, é feita uma comparação entre o valor obtido através de uma isoterma no PDSC e o do Rancimat para a amostra de B100. Enquanto o primeiro valor foi de 16,96 min (figura 14), o segundo foi de 593 min (9,88h), um valor aproximadamente 35 vezes maior, o que comprova que o PDSC é capaz de fornecer uma resposta bem mais rápida. Isso irá gerar um custo menor para a análise, aumentando sua eficiência. Esse fato ocorre, principalmente, pelo uso da pressão, que irá acelerar ainda mais o processo de oxidação. Sendo assim, tem-se uma variável a mais que poderá ser utilizada para se otimizar uma determinada metodologia.

Na Figura 17 é mostrado como os valores de OT e OSI se comportaram a medida que se aumentou o teor de biodiesel no diesel. É possível verificar que os valores seguiram um padrão. A diferença entre os valores das amostras com óleo diesel S10 e S500 diminuíram a medida que o teor de biodiesel aumentava. Para o B7, por exemplo, essa diferença foi de 14,48h para o Rancimat e 5,37°C para o PDSC, enquanto que para o B20 essa diferença foi de 1,34h para o Rancimat e 1,00°C para o PDSC. Como se pode observar no gráfico, esse padrão se repetiu para ambas técnicas.

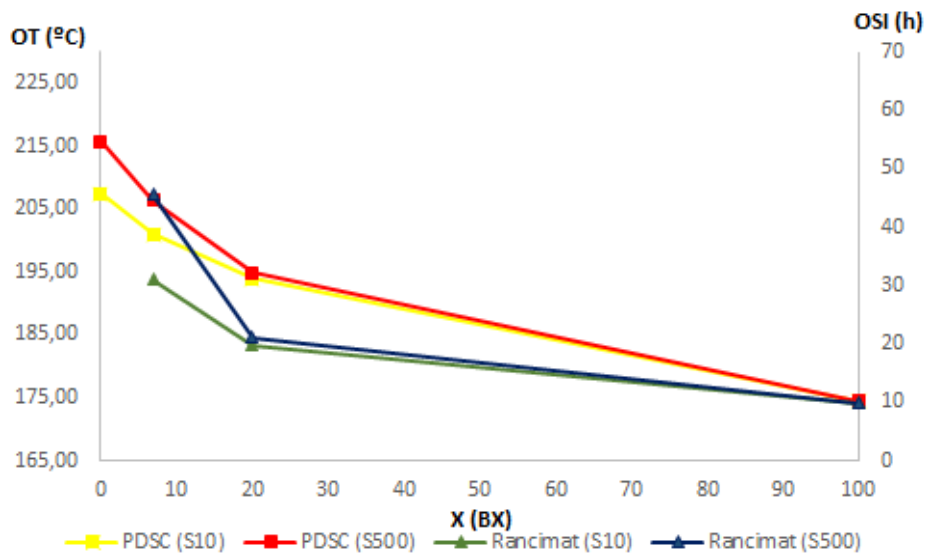


Figura 17. Valores de OT e OSI em função do teor de biodiesel no diesel (onde X representa o teor de biodiesel na mistura BX).

Já na Figura 18, é feita uma correlação entre o PDSC e o Rancimat, comparando os valores de OT e OSI. Apesar de os valores serem coerentes qualitativamente, é possível avaliar pela curva que eles não se relacionam linearmente. Isso ocorre pelo fato das duas técnicas avaliarem estágios diferentes do processo de oxidação. Enquanto o PDSC está relacionado ao início da propagação, o Rancimat está relacionado à etapa de terminação. Portanto, apesar de os resultados seguirem o mesmo padrão, como é mostrado na Figura 17, eles não se relacionam linearmente.

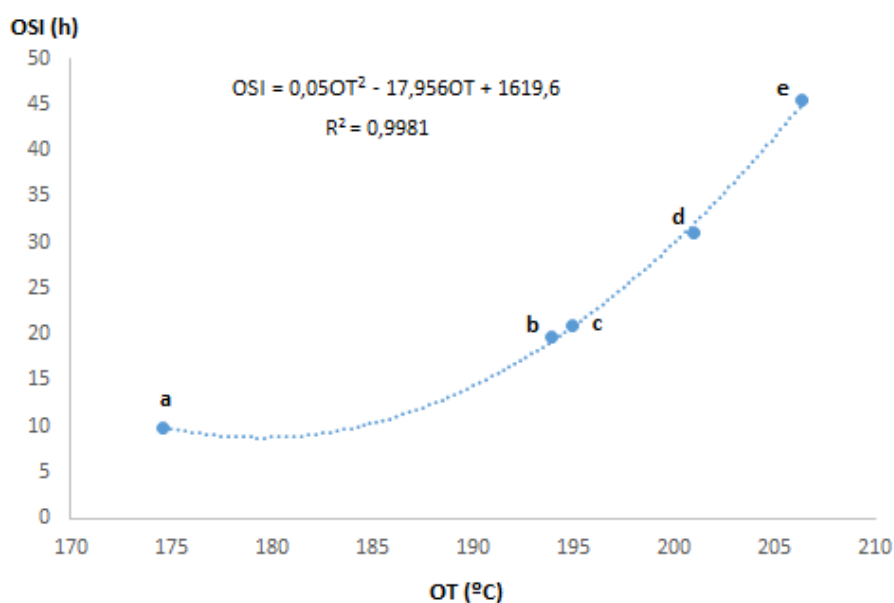


Figura 18. Correlação entre o Rancimat e o PDSC (a – B100; b – B20 S10; c – B20 S500; d – B7 S10; e – B7 S500).

Capítulo 6: Conclusões

Ao analisar as amostras de B0, B7, B20 e B100 através do PDSC verificou-se que foram obtidos resultados coerentes na avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel e suas misturas com o diesel. Logo, pode-se dizer que o PDSC se mostrou uma técnica robusta na avaliação dessa propriedade.

Por estar relacionado a um estágio de oxidação diferente do Rancimat, os valores de OT não se relacionam linearmente com os valores de OSI. Portanto, o PDSC se mostra como uma técnica complementar a esse teste. Ele apresenta algumas vantagens, tais como: menor tempo de análise, menor quantidade de amostra, a análise é feita diretamente na amostra, além do uso da pressão que faz com que se tenha um método de oxidação acelerada mais eficiente.

Como era esperado, comprovou-se através do PDSC e do Rancimat que à medida que se aumentou o teor de biodiesel, a mistura passou a ter uma estabilidade oxidativa menor, uma vez que foram observados menores valores de OT e OSI. Além disso, verificou-se que a concentração de enxofre no diesel também é um aspecto importante. Foram comparadas amostras de BX com dois tipos diferentes de diesel: S10 e S500, e verificou-se que amostras com óleos diesel S500 são mais estáveis à oxidação já que os compostos sulfurados presentes no diesel agem como antioxidantes naturais.

Referências

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 06/2009; Resolução nº 61/2011; Resolução ANP nº 46/2012; Resolução nº 14/2012; Resolução nº 50/2013; Medida Provisória nº 647/2014. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 24 junho.2014.

ANDRADE, R. D. **Calor de combustão de blendas do tipo diesel/biodiesel e diesel/bio-óleo**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Distrito Federal, 2009.

ANUÁRIO estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. ANP. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 27 maio.2014.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C., Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letter**. v. 122, p. 20-25, 2008.

ASTM – American Society for Testing and Materials. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em 28 maio.2014.

ASTM D2274. **Standard test method of oxidative stability for distillate fuel oil (accelerated method)**. 2008.

BONDIOLO, P.; GASPAROLLI, A., BELLA, L. D.; TAGHLIABUE, S.; TOSO, G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. **European Journal of Lipid Science & Technology**. v. 105 , p. 735-741, 2003.

BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES, C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos. **Química Nova**. v. 33, n. 8, p. 1726-1731, 2010.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CANDEIA, R. A.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BICUDO, T. C.; QUEIROZ, N.; BARROS FILHO, A. K. D., SOLEDADE, L. E. B.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; SOUZA, A. G. Influence of the storage on the termo-oxidative stability of methyl and ethyl esters by PDSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106, p. 581-586, 2011.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, 2008.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

CHEVRON. **Diesel Fuels Technical Review**. Chevron Products Company, 1998. Disponível em: <www.chevron.com.br>. Acesso em 26 maio.2014

CHONGKHONGS, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P.; BUNYAKAN, C. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillat. **Biomass and Bioenergy**. v. 31, n. 8, p. 294-306, 2007.

CLARET, A.; LEONTSINIS, E. **Petróleo & Derivados. Obtenção, especificações e requisitos de desempenho. Coleção Tecnologia Brasileira**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Técnica Ltda, 1990.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**. v. 23, n.4, p. 531-537, 1999.

DALL'AGNOL, A. **Por que fazemos biodiesel de soja?**. *BiodieselBR (online)*, 14 dez. 2007. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>>. Acesso em 27 maio.2014.

DAMASCENO, S. S. **Avaliação da atividade antioxidante dos ácidos caféico e ferúlico no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 2011.

DANTAS, M. B.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOLEDADE, L. E. B.; QUEIROZ, N.; MAIA, A. S.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. L.; CAVACALTI, E. H. S.; BARRO, A. K.; SOUZA, A. G. Biodiesel from soybean oil, castor oil and their blends – Oxidative stability by PDSC and Rancimat. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106, p. 607-611, 2011.

DUNN, R. O.; SHOICKLEY, M. W.; BAGBY, M. O. Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. **JAACS**. v. 73, p. 1719-1728, 1996.

DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). **American Society of Agricultural and Biological Engineers**. v. 49, n. 5, p. 1633-1641, 2006.

EN 14112. **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)**. 2003.

EN 15751. **Automotive fuels – fatty acid methyl ester (FAME) fuel and blends with diesel fuel – Determination of oxidation stability by accelerated oxidation test)**. 2009.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAH, T. A.; ELKILANI, A. S.; GOMES, A. C. L. **Introdução ao Refino de Petróleo**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Campus, 2012.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FRANKEL, E. N. Lipid Oxidation. **Progress in Lipid Research**. v. 19, p. 1, 1980.

GALVÃO, L. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa de biodiesel de mamona**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte. 2007.

GAMELIN, C. D. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative of decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA and pressure DSC. **Thermocim Acta**. p. 357-369, 2002.

LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 85^o ed. Nova York: CRC Press, 2005

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Stability of biodiesel and its blends: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14, p. 667-678, 2010.

KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S.; KARONIS, D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. **Fuel**. v. 89, p. 2483-2489, 2010.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados en aceites vegetales. **Revista A&G**. v. 47, n. 2, p. 222-226, 2001.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v.85, p. 1059-1070, 2005

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual do Biodiesel. 1^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**. v. 88, n. 7, p. 669-677, 2007.

KOWALSKI, B.; RATUSZ, K.; KOWALSKA, D.; BEKAS, W. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by Differential Scanning Calorimetry and Rancimat measurements. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 106, p. 165-169, 2004.

LEWIS, R. E. Safety and integrity of marine fuel pumps operating on 0.1% sulfur marine gas oil. **Power Research Inc**. 2009.

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BARISON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. **Fuel**. v. 85, n. 5, p. 867-870, 2006.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. 1^a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**. v. 86, n. 5-6, p. 906-910, 2007.

MOREIRA, G. F.; BALBO, A.; ACHETE, C. A.; BARIN, J. S.; WOLLINGER, W.; NOGUEIRA, R.; BITTENCOURT, C. F.; RODRIGUES, J. M. Aplicação da

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para determinação da pureza de fármacos. **Produto & Produção**. v. 11, n. 1, p. 22 - 29, 2010.

MOSER, B. R. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. **Journal of American Oil Chemists Society**. v. 86, p. 699-706, 2009.

OLIVEIRA, T. F. **Comportamento térmico de misturas biodiesel-diesel. Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, W. P. **Utilização de cromatografia gasosa para a determinação de antioxidantes sintéticos em biodiesel: uma abordagem metrológica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

OMER, A. M. Energy, Environment and sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 9, p. 265-300, 2008.

PANDEY, A.; LARROCHE, C.; RICKE, S. C.; DUSSAP, C.; GNANSOUNOU, E. **Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes**. 1ª ed. Kidlington: Academic Press, 2011.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza, 2003.

PETROBRAS. Características do óleo diesel. Disponível em <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraembarcacoes/oleodiesel/>>. Acesso em 26 maio.2014.

PIMENTEL, M. F.; RIBEIRO G. M. G. S.; CRUZ, R. S. DA; STRAGEVITCH, L.; PACHECO, J.G.A.F.; TEIXEIRA, L.S.G. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Microchemical Journal**. v.82, p. 201-206, 2006.

PROCEDIMENTOS para a preservação da qualidade do óleo diesel B. CNT. Disponível em <http://www.cnt.org.br/Imagens%20CNT/PDFs%20CNT/Biodiesel_COMPLETO.pdf>. Acesso em 28 maio.2014.

RAMALHO, E. F. S. M.; ALBUQUERQUE, A. R.; SOUZA, A. L.; BARRO, A. K.; MAIA, A. S. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 106, p. 787-791, 2011.

RAMALHO V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMOS, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Tecnologias da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**. v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

RESENHA energética brasileira, Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em 25 maio.2014.

RICACZESKI, C. C.; ZANCANARO, D.; ALZANI, A.; FERREIRA, E. A. Biodiesel, um combustível em expansão. **Synergismus scyentifica**. v. 1, n. 1-4, p. 324-330, 2006.

SANTOS, F. P. S. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará, 2013.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignya phalerata*)**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Paraíba. Paraíba, 2008.

SCHWAB, A. W.; DYKSTRA, G. J.; SELKE, E.; SORENSON, S. C.; PRYDE, E. H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v. 65, n. 11, p. 1781-1786, 1988.

SHAH, S. N.; SHARMA, B. K.; MOSER, B. R.; ERHAM, S. Z. Preparation and Evaluation of jojoba oil methyl esters as biodiesel and as a blend component in ultra-low sulfur diesel fuel. **Bioenergy Research**. v. 3, p. 214-223, 2010.

SHERMA, B. K.; SUAREZ, P. A. Z.; PEREZ, J. M.; ERHAN, S. Z. Oxidation and low temperature properties of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholyses of soybean oil and their blends with petroleum diesel. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1265-1271, 2009.

SORIANO, N. U.; MIGO V. P.; MATSUMURA, M. Ozonied vegetable oil as pour point depresant neat biodiesel. **Fuel**. v. 85, p. 25-35, 2005.

TANG, H.; GUZMAN, R. C.; SIMON NG, K.Y.; SALLEY, S.O. Effect of Antioxidants on the Storage Stability of Soybean-Oil-Based Biodiesel. **Energy Fuels**. v. 24, p. 2028-2033, 2010.

VITORINO, B. A.; NEFF, F. H.; MELCHER, E. U. K.; LIMA, A. M. N. Determinação da estabilidade oxidativa de biocombustíveis. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Automática – CBA. Campina Grande. p. 5114-5120, 2012.

WAKATSUKI, T. *et al.* **“Development of a high efficiency GTL process based on CO₂/steam reforming of natural gas and slurry phase FT synthesis”**. VI Natural Gas Conversion Symposium, Alaska, USA, 2001.

APÊNDICE A – Curvas do Rancimat

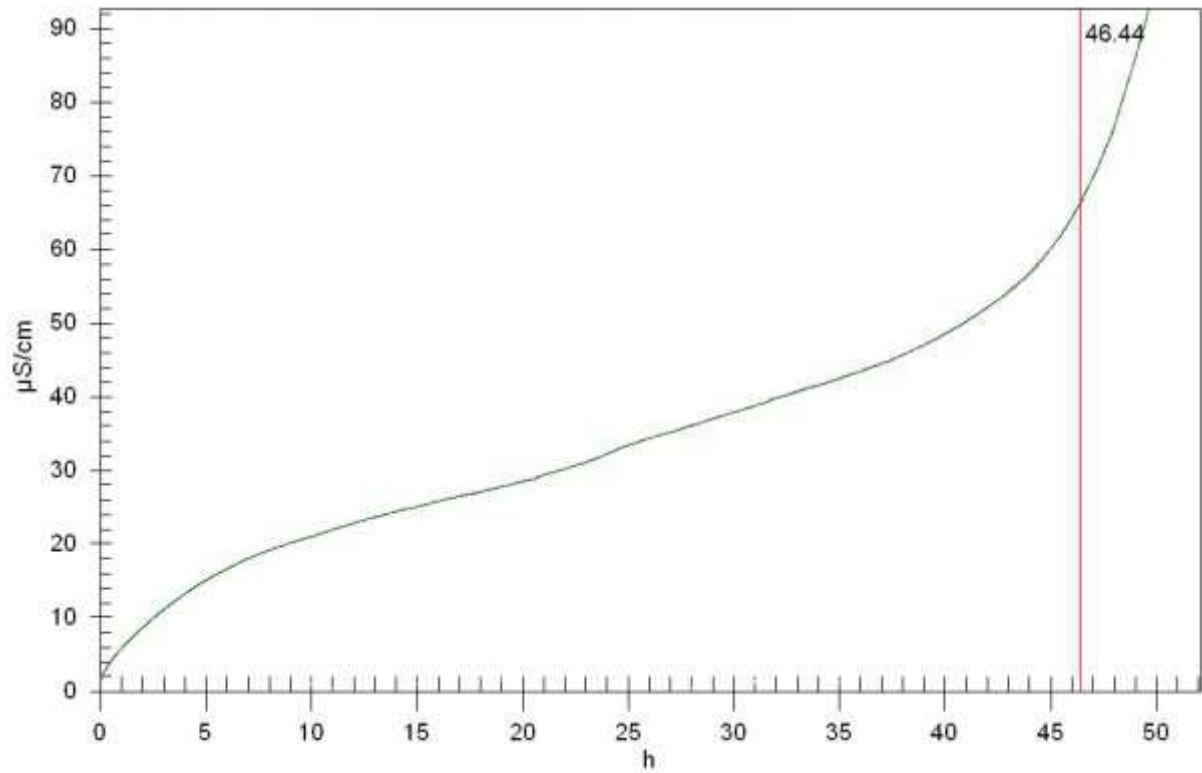


Figura 19. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B7 (S500) - Rancimat.

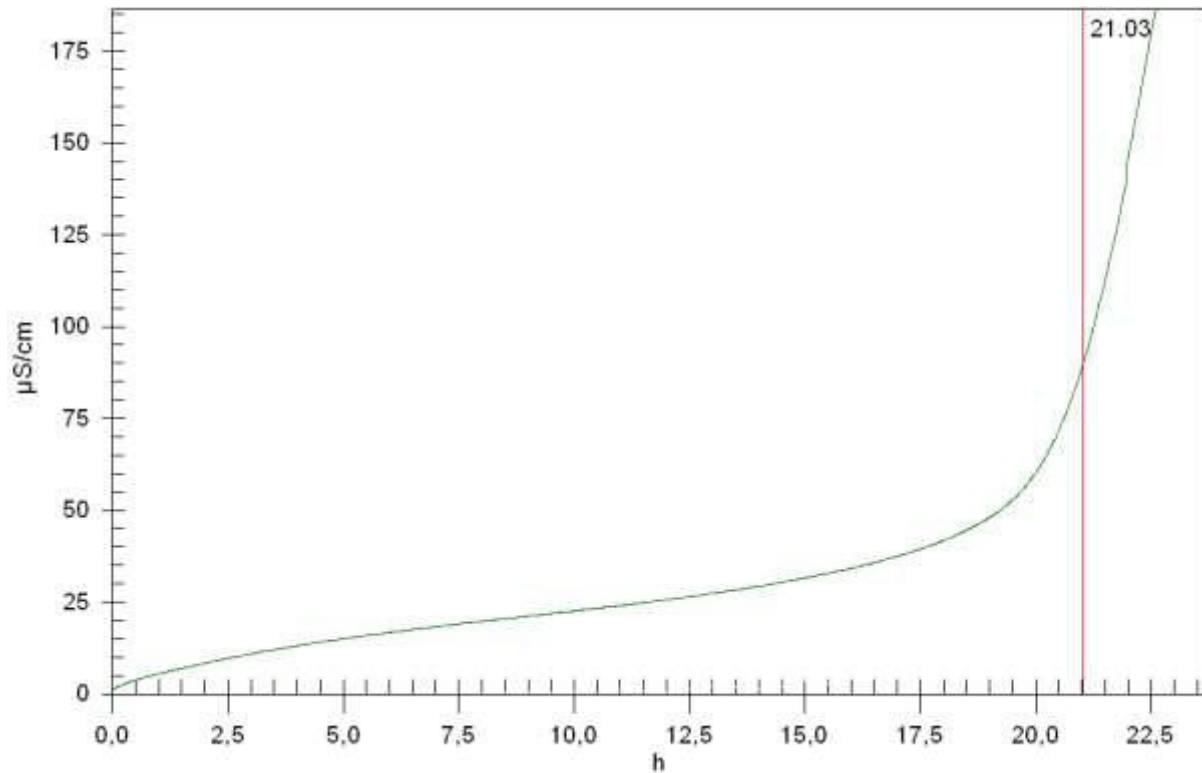


Figura 20. Curva de condutividade elétrica em relação ao tempo do B20 (S500) – Rancimat.

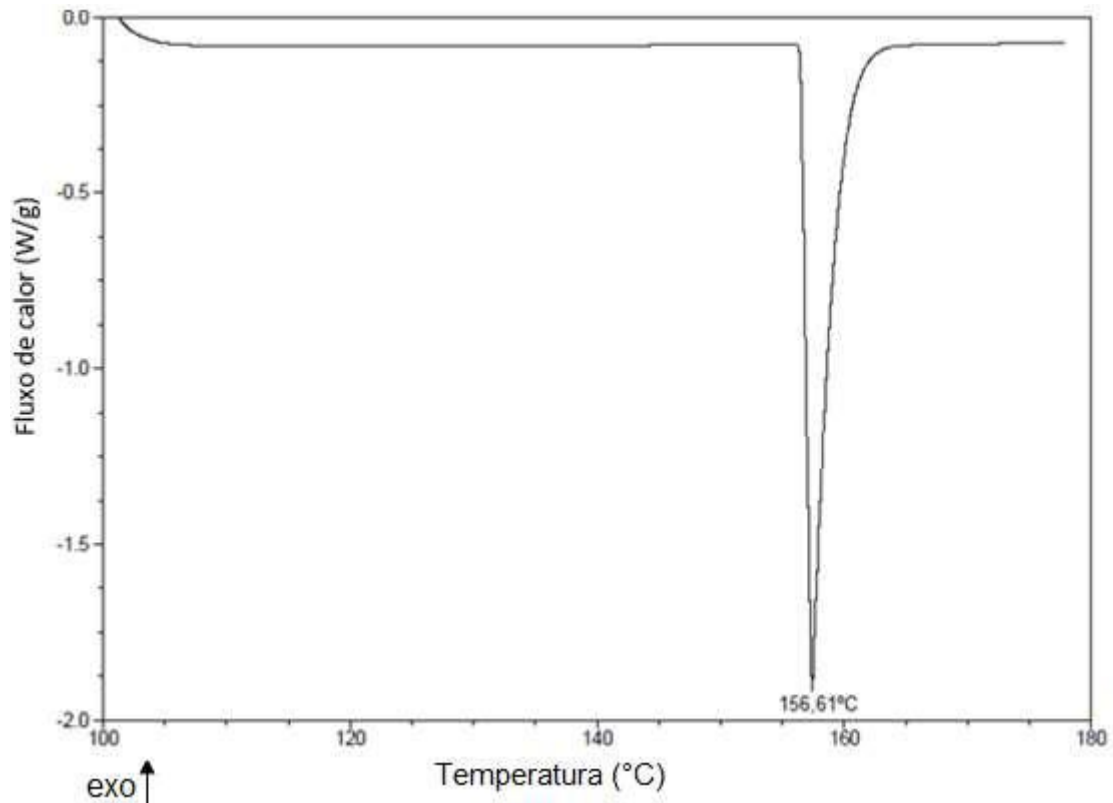
APÊNDICE B – Curvas do PDSC

Figura 21. Calibração da temperatura e constante de célula do PDSC. Ponto de fusão do Índio: 156,60°C (LIDE, 2005).

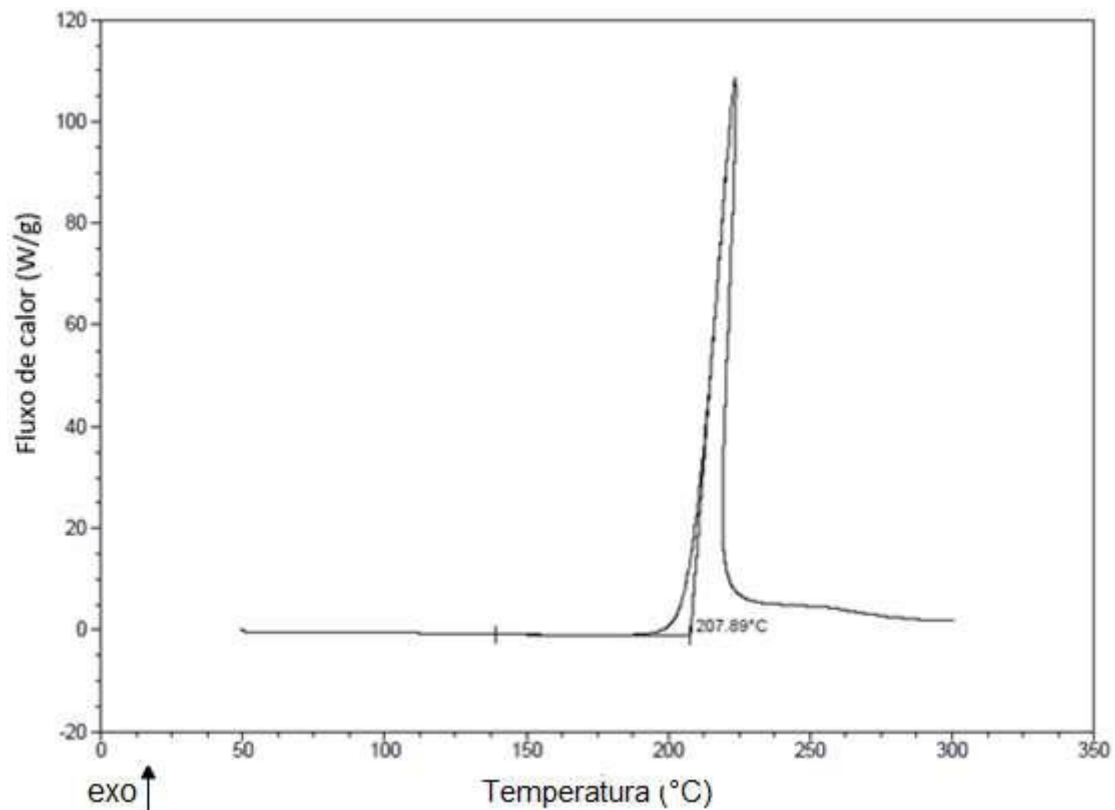


Figura 22. Curva PDSC não-isotérmicas do B0 (S10).

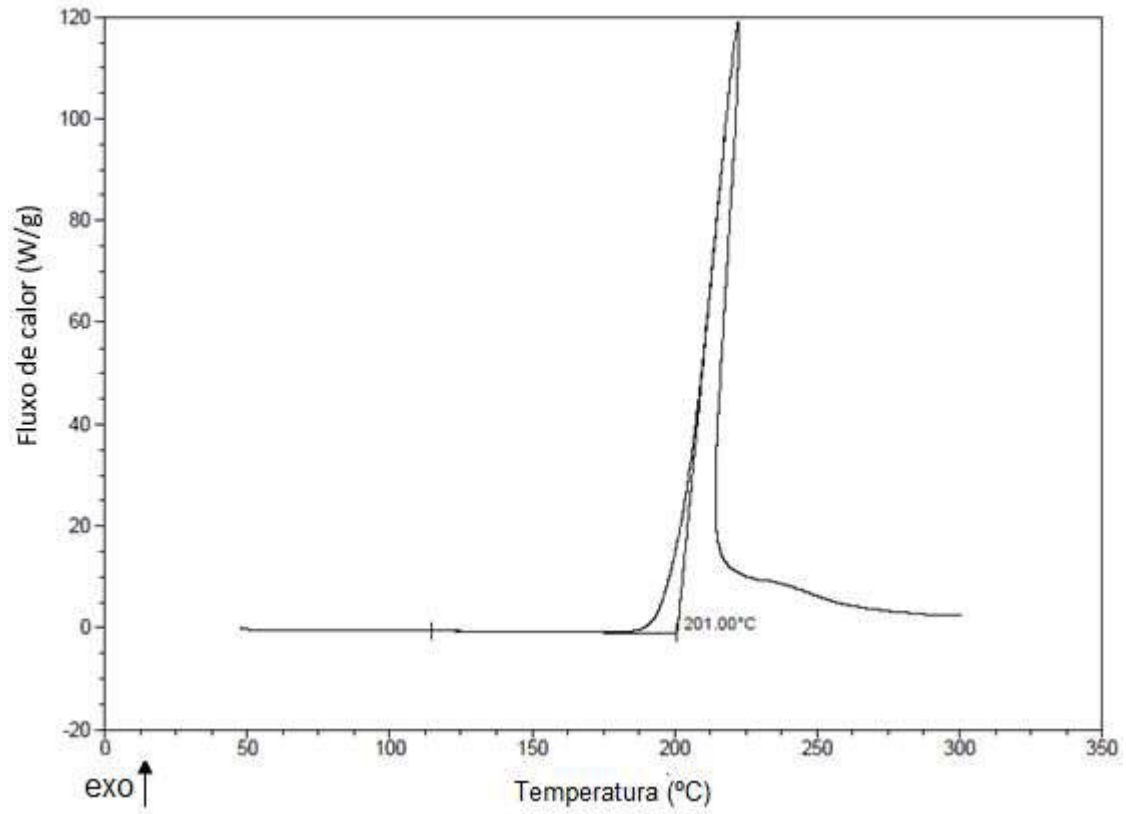


Figura 23. Curva PDSC não-isotérmicas do B7 (S10).

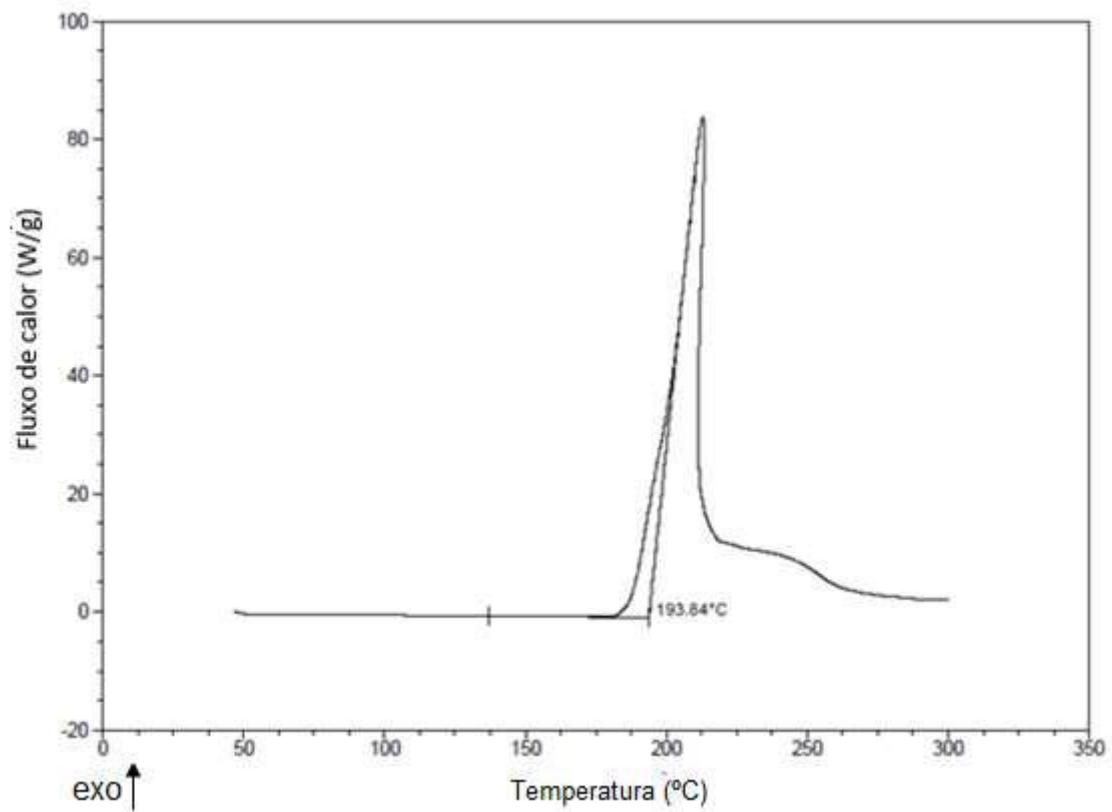


Figura 24. Curva PDSC não-isotérmicas do B20 (S10).

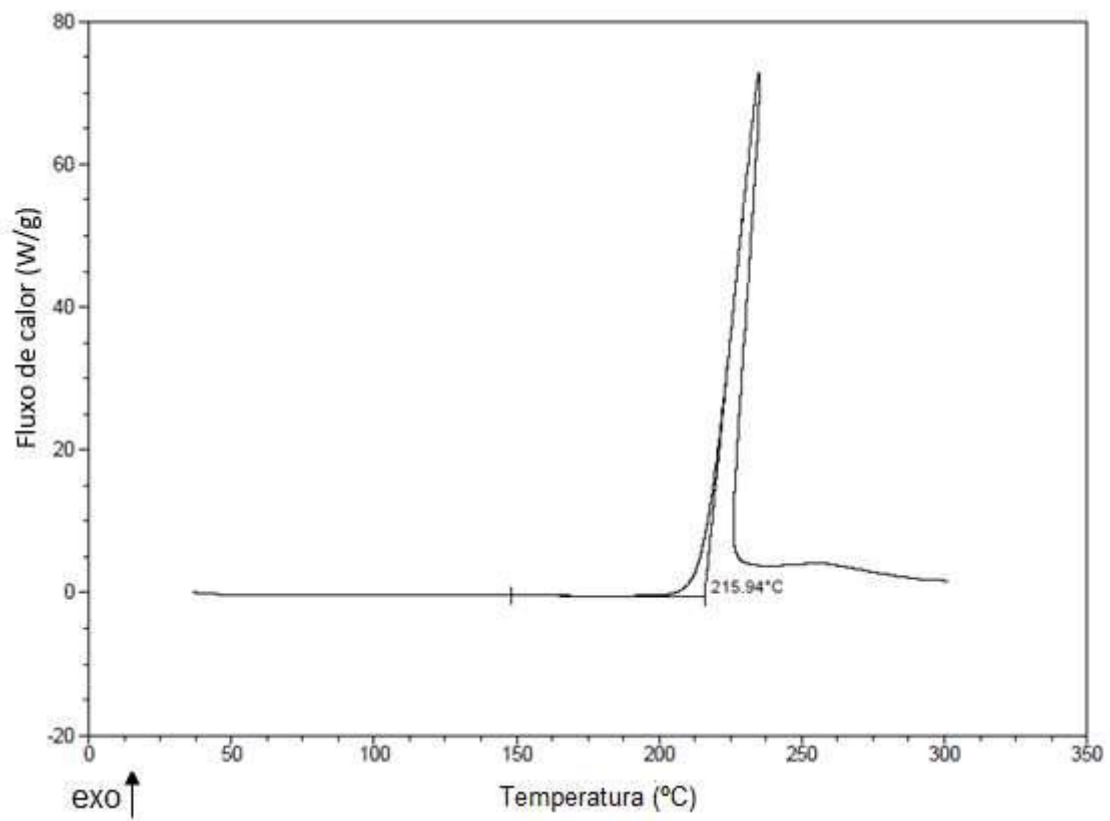


Figura 25. Curva PDSC não-isotérmica do B0 (S500).

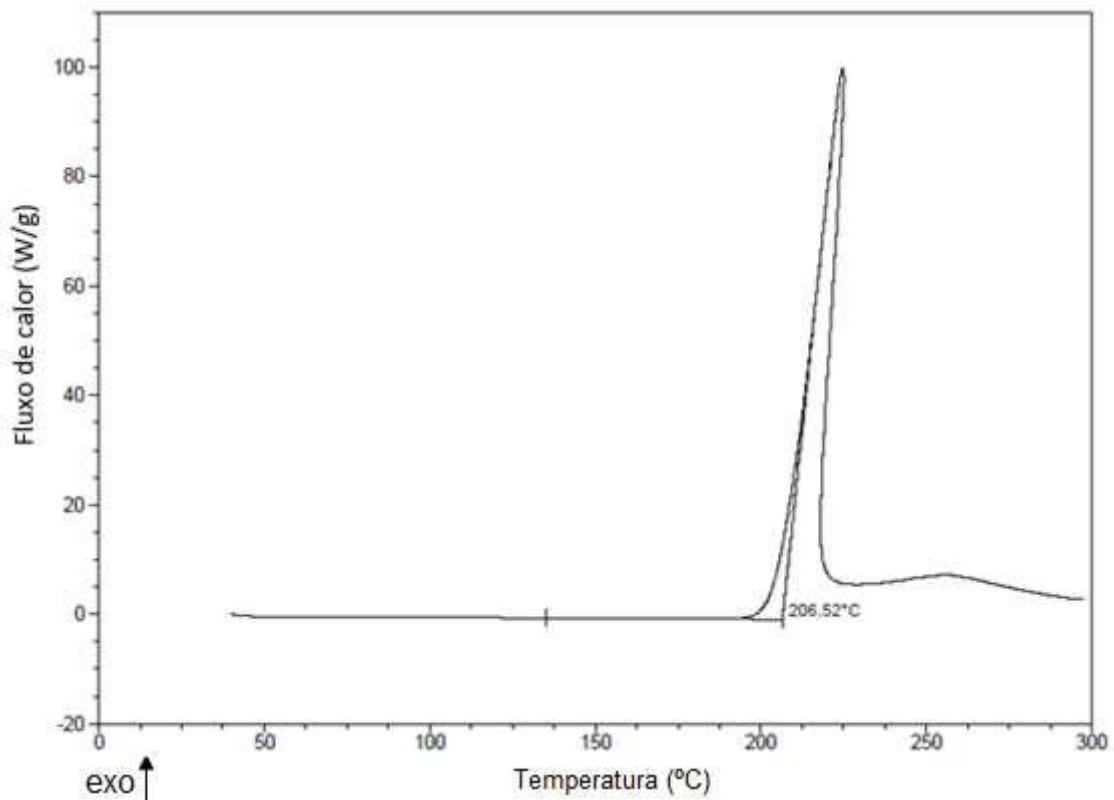


Figura 26. Curva PDSC não-isotérmica do B7 (S500).

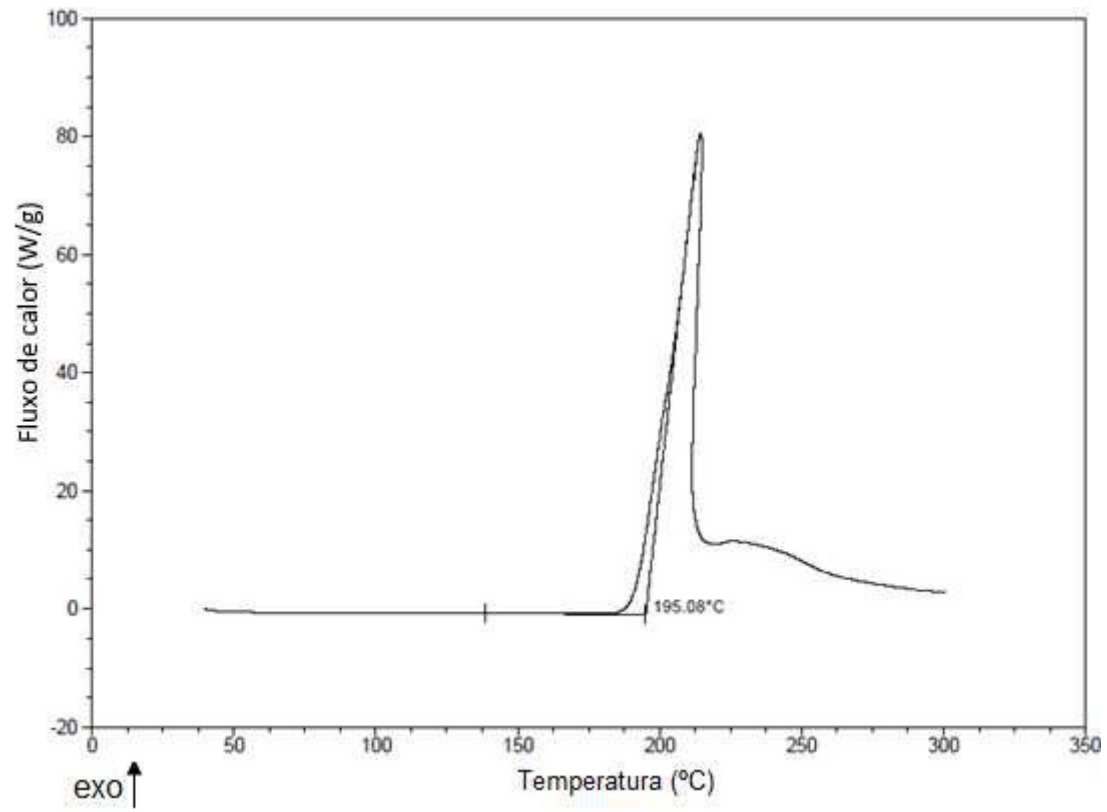


Figura 27. Curva PDSC não-isotérmica do B20 (S500).